ASOCIAŢIA ŞTIINŢIFICĂ A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

C. PEROVICI

INTRODUCERE ÎN POLAROGRAFIE

11

EDITURA TEHNICĂ

ASOCIAŢIA ŞTIINŢIFICĂ A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

CONSTANTIN PEROVICI

ŞEFUL CATEDREI DE BIOCHIMIE ŞI FIZICĂ A
INSTITUTULUI DE CULTURĂ FIZICĂ BUCUREŞTI

INTRODUCERE ÎN POLAROGRAFIE

Uzatei

11

EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti, 1956

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

În chimia analitică, metodele noi, fizice și fizico-chimice cîștigă pe zi ce trece un rol tot mai însemnat și sînt aplicate pe scară tot mai mare, datorită rapidității, sensibilității, simplității și automatizării lor.

Regimul nostru de democrație populară a creat condițiile cele mai favorabile pentru dezvoltarea rapidă și multilaterală a industriei; dar aceasta necesită o dezvoltare cel puțin egală a metodelor de analiză cu ajutorul cărora se supraveghează desfășurarea producției, se determină calitatea materiilor prime și a produselor finite. Aceste operații importante impun însă aplicarea unor metode noi, printre care polarografia a reușit, în cei aproape 30 ani de existență, să se afirme ca una din cele mai bune metode și cu posibilități de aplicare în cele mai variate domenii ale activității omenești.

Lucrarea de față urmărește în primul rînd să ușureze munca celor care vor să lucreze în polarografie, oferindu-le un material sistematizat, care să conțină cunoștințele necesare executării corecte a analizelor, în al doilea rînd să creeze baza necesară înțelegerii unei tratări mai stricte, care să pună un accent mai puternic pe analiza matematică și în al treilea rînd să introducă o terminologie polarografică unitară și corectă.

Acestea fiind scopurile, lucrarea va avea un caracter descriptiv, iar demonstrațiile vor insista în special asupra aspectelor calitative ale fenomenelor.

Materialul teoretic expus aici trebuie considerat dialectic. Cu alte cuvinte, lucrarea nu conține „adevăruri absolute", ci adevăruri relative, care sînt și rămîn valabile pînă în momentul cînd rezultatele verificate ale cercetărilor noi vor face necesară eventuala lor modificare. Avînd în vedere scopul lucrării, expus mai sus, simplificarea unor prezentări, ca și omiterea unor chestiuni pur teoretice, trebuie considerate ca o necesitate.

Scanned with OKEN Scanner

Am căutat ca, în limita posibilului, să nu las cititorilor și viitorilor polarografiști nici un fenomen neexplicat, pentru că numai astfel pot fi evitate numeroase neînțelegeri.

Desigur că lucrarea își are, totuși, lipsurile și deficiențele ei. Rog pe cititori să-mi transmită observațiile și sugestiile lor.

Cu această ocazie exprim aici mulțumirile mele conducerii A.S.I.T., filiala București, secția Chimie, care mi-a dat tot concursul pentru realizarea acestei lucrări.

CONST. PEROVICI

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL I

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

§ 1. Constituția materiei

Analiza polarografică este o metodă de determinare calitativă și cantitativă a substanțelor. Pentru a putea prezenta, chiar și într-o formă elementară, principiile ce stau la baza acestei metode trebuie să se amintească și să se precizeze cîteva noțiuni despre constituția materiei, care vor fi folosite în cursul expunerii.

Materia are o structură granulară, discontinuă. Ea este formată din particule la baza cărora se găsește atomul care constituie cea mai mică cantitate de materie dintr-un corp simplu, ce mai conservă proprietățile chimice ale corpului respectiv.

In natură aceste particule sînt:

1. atomi liberi — atomii gazelor nobile;
2. ioni — atomi încărcați electric, care pot fi liberi sau uniți prin electrovalențe, în acest ultim caz formînd cristale de electroliți (de exemplu NaCl);
3. atomi asociați între ei prin covalențe sau valențe coordinative, formînd molecule de corpi simpli sau combinații (de exemplu, CH_4, Cl_2);
4. atomi și ioni, uniți prin covalențe, valențe coordinative și electrovalențe, formînd cristale de electroliți, de exemplu, Na_2SO_4;
5. atomi și ioni, asociați între ei într-un mod caracteristic stării metalice, formînd cristalele metalelor.

Din această enumerare se poate vedea că molecula nu apare obligatoriu ca formă de tranziție între atomi și cristale, ci ca este o formă de asociere specifică atomilor, care se unesc prin forțe de valență. De aceea se definește molecula ca cea mai mică particulă a unei substanțe, rezultată din unirea atomilor, care este capabilă de a exista independent, păstrîndu-și în același timp proprietățile chimice.

In această lucrare se va întrebuința uneori noțiunea de moleculă și atunci cînd este vorba de corpi, în ale căror cristale nu există

Scanned with OKEN Scanner

molecule. In aceste cazuri însă, se înţelege prin moleculă numai o unitate de existenţă, pentru necesităţile calculului stoechiometric, exprimarea în formule sau discuţia proceselor chimice.

Unitatea fundamentală a materiei, atomul, este şi ea formată din mai multe feluri de particule comune pentru toate elementele — cu excepţia primelor elemente, în ordinea greutăţilor atomice — şi a căror grupare diferită dă caracterele diferite ale atomilor acestor elemente. Deoarece însă caracterele chimice şi electrochimice care interesează în acest caz sînt determinate numai de modul de aşezare al unui singur fel de componenţi, electronii planetari, nu se va intra în amănuntele constituţiei atomilor, ci se va considera că ei au un nucleu central, format în general din mai multe particule diferite, şi electroni planetari. Ca model atomic se va adopta modelul Rutherford-Bohr, urmînd ca ulterior — dacă va fi cazul — să se facă apel la reprezentări mai perfecţionate.

După Rutherford şi Bohr, atomul este format dintr-un nucleu central (fig. 1), în care este condensată aproape toată masa atomului şi care este încărcat cu sarcini electrice pozitive, în jurul căruia se rotesc electroni, repartizaţi pe diferite orbite. Electronul negativ reprezintă cantitatea cea mai mică de electricitate negativă, adică sarcina elementară de electricitate de acest fel. Deoarece atomul în totalitatea lui este neutru din punct de vedere electric, numărul electronilor planetari trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor electrice elementare pozitive din nucleu.

Repartizarea electronilor planetari pe orbite se face după o anumită regulă şi anume: completarea orbitelor straturilor se face din interior

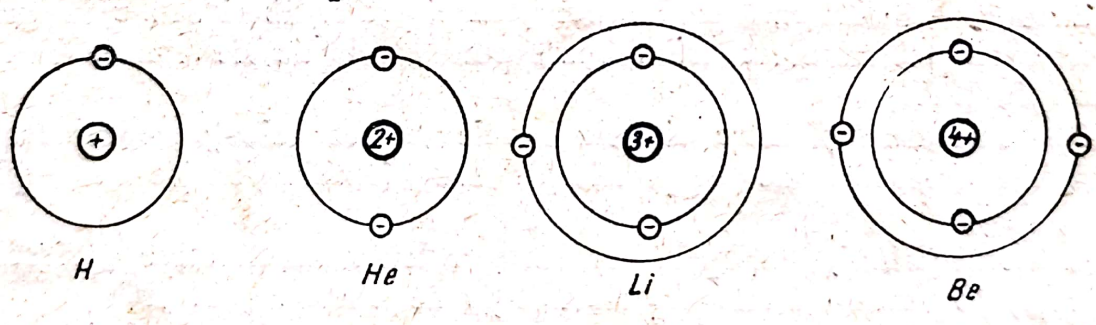


Fig. 1. Modelele atomilor de H, He, Li şi Be

către exterior, în aşa fel încît un electron nu se poate aşeza pe o orbită a unui strat exterior, decît atunci cînd toate orbitele straturilor interioare ei sînt ocupate (fig. 1).

Această regulă este valabilă numai pînă la elementul 20 (calciu), însă aici ea va fi menţinută pentru simplitate şi pentru că ea poate servi suficient la explicarea fenomenelor care interesează. De altfel deducţiile care se vor face pe baza acestei reguli sînt aplicabile cu mici modificări tuturor celorlalte elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru uşurinţa identificării, straturile au fost însemnate, în ordinea dinspre nucleu către exterior cu literele K, L, M, N, O, P şi Q. Dintre acestea, stratul K este compus din maximum două orbite — ceea ce înseamnă că se completează cu doi electroni — stratul L din maximum 8 orbite şi stratul M, pentru elementele 11 la 20 din maximum 8 orbite.

Experienţa arată că toate elementele care au atîţia electroni, încît aceştia să satureze complet straturile pe care se repartizează — cum sînt He cu 2 electroni, Ne cu 10 electroni şi Ar cu 18 electroni — sînt lipsite de reactivitate chimică (gazele nobile), pe cînd toate celelalte sînt reactive şi pot da naştere la diferite substanţe compuse. De asemenea s-a mai observat că elementele din prima coloană a tabelei lui Mendeleev, care au pe ultimul strat de orbite un singur electron, dau naştere uşor la ioni încărcaţi pozitiv cu o singură sarcină elementară, cei din a doua coloană, care au pe al doilea strat de orbite cîte doi electroni, dau naştere la ioni încărcaţi pozitiv cu două sarcini elementare, pe cînd elementele din ultimele grupe dau naştere la ioni negativi, şi anume, încărcaţi cu atîtea sarcini elementare negative, cîţi electroni le sînt necesari pentru a-şi satura ultimul strat de orbite.

Legătura strînsă dintre numărul electronilor de pe ultimul strat de orbite, numiţi *de valenţă*, numărul sarcinilor electrice ale ionilor şi semnul sarcinilor lor, a dus la concluzia că *toţi atomii elementelor reactive sînt nestabili şi au tendinţa de a ceda sau capta electroni, pentru a-şi forma structura celui mai apropiat gaz nobil.* Fenomenul acesta poartă numele de *ionizare* sau *reacţie de ionizare.* După cum atomul respectiv cedează sau captează electroni, reacţia se scrie:

$$Na \rightarrow Na^+ + e$$

sau

$$Cl + e \rightarrow Cl^-.$$

Aceste reacţii nu sînt totale, decît dacă din sistem face parte şi un acceptor de electroni pentru prima, sau o sursă de electroni pentru a doua. In unele cazuri ambele reacţii pot avea loc simultan şi atunci unul din atomi cedează electronii, pe care îi captează celălalt. De exemplu (fig. 2), atomii de sodiu pot reacţiona direct cu cei de clor, dînd naştere la ioni de Na^+ şi Cl^-, care, legîndu-se electrovalent formează clorura de sodiu.

Dacă însă acceptorul sau sursa de electroni lipseşte, reacţiile se echilibrează, după cum se va vedea mai tîrziu.

Inainte de a trece mai departe, este necesar să se clarifice încă o proprietate a moleculelor şi anume polaritatea lor.

Scanned with OKEN Scanner

In mod curent se numesc *polare* moleculele formate din ioni, adică moleculele electroliților și *nepolare* cele formate din atomi. Din cele expuse anterior s-a văzut însă că ionii nu formează molecule și de aceea, împărțirea moleculelor în polare și nepolare după acest criteriu a devenit fără sens. Unele cercetări — teoria lui Lewis — au dovedit că trecerea de la *molecule* ionice la molecule atomice nu este precis delimitată și că unele molecule atomice, care au luat naștere prin

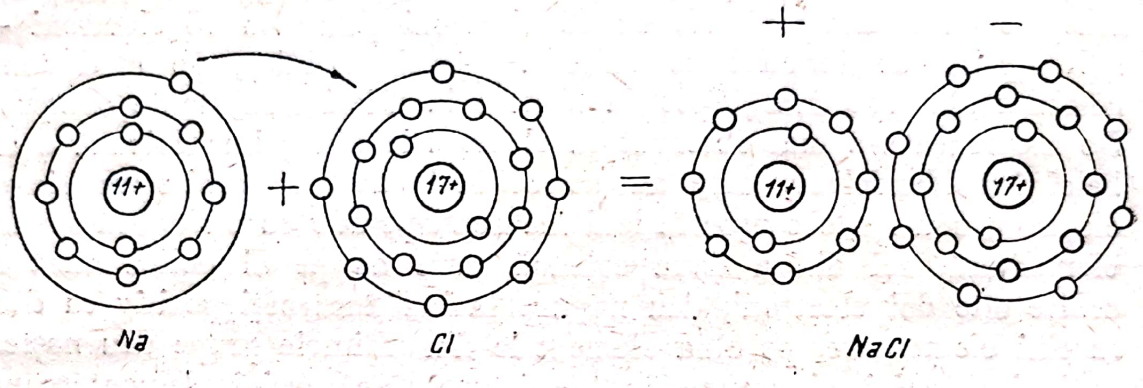


Fig. 2. Reprezentarea reacției de ionizare cu formarea unei molecule de electrolit

covalență, se polarizează, adică își grupează nucleele atomilor și electronii lor în așa fel, încît într-o parte este mai pronunțată încărcarea electrică negativă, iar în cealaltă parte cea pozitivă. Prin aceasta, în moleculă apar doi poli electrici. Distanța dintre centrele sarcinilor electrice ale acestor poli — așa-numita *lungime a dipolului*, determină comportarea electrică a moleculei.

Deoarece în fizică se înțelege prin dipol un sistem format din două sarcini electrice egale și de semn opus, așezate la o anumită distanță una de alta, în vorbirea curentă se atribuie uneori denumirea de dipol chiar moleculelor de care s-a vorbit mai sus. Intrucît însă dipolul este o noțiune pur fizică, iar în chimie este noțiunea de moleculă polară, se va întrebuința, pentru uniformitate, numai aceasta din urmă, atunci cînd trebuie să se redea caracteristica polară a unor molecule formate din atomi legați covalent. Termenul de moleculă nepolară se va întrebuința pentru acele molecule, la care sarcinile electrice de semn contrar sînt repartizate omogen, așa încît dipolul lor este nul, sau — ceea ce este același lucru — centrele sarcinilor electrice pozitive și negative coincid.

In treacăt se va arăta numai că existența polarității moleculelor face posibilă determinarea polarografică a substanțelor organice.

Se va expune foarte sumar, cum sînt așezate în cristale particulele componente ale electroliților și metalelor.

Scanned with OKEN Scanner

S-a arătat anterior că ionii se asociază între ei prin legături electrovalente, formînd cristale, fără nici o altă grupare intermediară. Intr-adevăr, în reţeaua cristalină a unui electrolit, nodurile reţelei sînt ocupate de ioni, în aşa fel, încît repartizarea forţelor de atracţie şi respingere să fie omogenă şi cristalul să nu aibă în nici un punct tensiuni anormale. Pentru aceasta, fiecare ion pozitiv este înconjurat de ioni negativi şi fiecare ion negativ, la rîndul lui, este înconjurat de ioni pozitivi. Singura excepţie o constituie ionii marginali.

Datorită faptului că ionii s-au format unii prin cedarea şi alţii prin captarea aceluiaşi număr de electroni — este vorba aici de totalitatea ionilor dintr-un cristal — într-un cristal de electrolit nu pot exista electroni liberi şi, ca urmare, prin acesta nu poate circula practic curentul electric.

La metale însă, situaţia este cu totul alta. Atomii metalelor au pe ultimul strat de orbite un număr de electroni mai mic decît 4 şi din această cauză ei au tendinţa de a se stabiliza structural prin cedare de electroni. In interiorul unui metal are deci loc reacţia de ionizare $M \rightarrow M^+ + e$ (pentru metalele monovalente). Dar ionii M^+ rezultaţi din reacţie sînt încărcaţi electric pozitiv, iar electronii nu pot părăsi metalul, ci vor circula liber în interiorul lui. In momentul cînd un electron se va apropia suficient de mult de un ion, forţa de atracţie electrostatică care se manifestă între ei devine suficient de intensă şi ca rezultat, ionul captează electronul, transformîndu-se în atom.

Iată că în interiorul metalului poate avea loc şi reacţia $M^+ + e \rightarrow M$.

Metalul este deci sediul reacţiei reversibile

$$M \rightleftharpoons M^+ + e \qquad (1)$$

care este supusă legii acţiunii maselor şi prin urmare este caracterizată printr-un echilibru dinamic între cei trei componenţi, stabilit atunci cînd concentraţiile lor nu mai variază. In consecinţă, *un metal este compus din atomi, ioni şi electronii eliberaţi la formarea acestora din urmă.*

Se menţionează că existenţa electronilor liberi explică conductibilitatea electrică a metalelor.

In nodurile reţelelor cristalelor metalice se găsesc deci atomi sau ioni, iar printre aceştia se mişcă liberi electronii. Trebuie specificat că aici, din cauza răspîndirii omogene a ionilor pozitivi în întreaga reţea cristalină a metalului, nu se aplică principiul după care sarcinile electrice libere dintr-un conductor se repartizează pe suprafaţa lui datorită respingerii reciproce.

Scanned with OKEN Scanner

§ 2. Comportarea cristalelor electroliților și metalelor în contact cu apa

Se știe că moleculele lichidelor sînt într-o continuă mișcare dezordonată, cunoscută sub denumirea de *agitație termică*. Datorită forțelor de atracție slabe, care există între ele, moleculele lichidelor se pot deplasa oarecum liber în interiorul volumului ocupat. Moleculele în mișcare acumulează o anumită energie cinetică care poate fi calculată din formula:

$$E=\frac{mv^2}{2} \qquad (2)$$

în care E este energia cinetică;
m — masa moleculei;
v — viteza mișcării.

Se știe de asemenea că nu toate moleculele se mișcă cu aceeași viteză, și că printre ele sînt unele cu viteze foarte mici, deci cu energii cinetice foarte mici, și altele cu viteze foarte mari, deci cu energii cinetice foarte mari. Cînd moleculele apei, care au energii cinetice mai mari, întîlnesc în drumul lor cristalele unui electrolit, se pot întîmpla următoarele fenomene:

1. moleculele de apă sînt reflectate cu aceeași viteză;
2. moleculele de apă *ciocnindu-se* de ionii marginali ai cristalelor îi dislocă, cedîndu-le o parte din energia lor cinetică și scoțîndu-i de sub influența forțelor de atracție, care îi țineau mai mult sau mai puțin rigid în edificiul cristalin;
3. moleculele de apă pătrund între ioni, orientîndu-se polar, slăbind și chiar anulînd forțele care îi țineau în cristale.

In ultimele două cazuri, ionii scoși de sub influența forțelor de atracție se comportă mai departe ca moleculele lichidului și se răspîndesc omogen în tot volumul ocupat de lichid. Se spune că electrolitul *se dizolvă* iar ionii lui *difuzează* în soluție.

Din cauza încărcării electrice a ionilor dizolvați, moleculele de apă din imediata lor apropiere — care sînt molecule polare — se orientează cu polul de semn opus către ion, înconjurîndu-l astfel într-un fel de înveliș apos. Fenomenul a fost numit *hidratarea ionilor*.

Este important de subliniat aici că, din cauza atracției electrostatice, moleculele de apă de hidratare sînt oarecum fixate de ion și sfera, pe care o formează astfel un ion hidratat, se comportă ca un corpuscul de sine stătător, încărcat electric cu semnul pe care îl avea inițial ionul.

In ipoteza existenței unui exces de electrolit solid fenomenul dizolvării nu poate continua la infinit. Pe măsură ce concentrația ionilor

Scanned with OKEN Scanner

dizolvaţi creşte, cresc şi posibilităţile de *ciocnire* între ionii dizolvaţi de semn contrar, care au ca rezultat asocierea acestor ioni şi formarea de cristale. Din această cauză *în prezenţa unui exces de electrolit solid, dizolvarea ajunge la un echilibru dinamic, caracterizat prin aceea că numărul de ioni care se dizolvă în unitatea de timp este egal cu numărul de ioni care se asociază în cristale în acelaşi timp.*

Dacă în loc de electrolit se introduce în apă un metal, au loc cu totul alte fenomene.

La început, ca şi în cazul electroliţilor, moleculele apei, care au o energie mai mare, se insinuează printre atomii şi ionii periferici ai metalului, grupîndu-se polar în jurul ionilor (pozitivi), hidratîndu-i şi eliberîndu-i în mare parte de sub influenţa forţelor care îi ţineau în edificiul cristalelor. In felul acesta ei pot trece în soluţie, dar nu pot difuza în lichid, deoarece pe metal rămîn electronii corespunzători lor şi îi dau acestuia o încărcare electrică negativă. *Intre metalul încărcat negativ şi ionii pozitivi din soluţie se manifestă forţe de atracţie electrostatice, din a căror cauză ionii nu pot difuza.* La zona de contact metal-soluţie se formează deci două straturi electrice cu semne diferite şi anume: stratul metalic încărcat electric negativ şi stratul ionilor dizolvaţi, încărcat electric pozitiv, aparţinînd lichidului (fig. 3). Aceste straturi nu şi-ar putea păstra individualitatea lor, dacă nu ar fi separate printr-un al treilea strat, cu proprietăţi dielectrice. Acesta din urmă este format din moleculele apei de hidratare, care se găsesc între ioni şi metal.

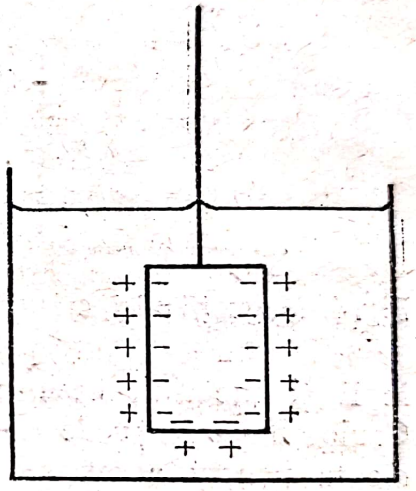


Fig. 3. Reprezentarea simplă a dublului strat electric al lui Helmholtz care ia naştere la cufundarea unui metal în apă

După cum se va vedea ulterior, *principalele caractere polarografice ale ionilor hidratabili sînt în funcţie de puterea dielectrică a acestui ultim strat.*

Ansamblul celor trei straturi, de care s-a vorbit mai sus şi care are un rol fundamental în polarografie, este cunoscut de obicei sub denumirea de *dublul strat electric al lui Helmholtz.*

Această denumire neglijează însă stratul izolator al apei de hidratare, care are cel puţin tot atîta importanţă ca şi celelalte două. Mai mult încă, în vorbirea curentă cuvîntul *electric* dispare, rămînînd doar *dublul strat al lui Helmholtz* care nu mai reprezintă realitatea.

Din fizică se ştie că doi corpusculi, dintre care cel puţin unul este mobil, încărcaţi cu sarcini electrice de semn contrar, nu pot sta

unul în vecinătatea celuilalt fără să se atragă pînă la atingere, decît dacă între ei există şi forţe de repulsie sau un al treilea corp, care să se opună atingerii; atingerea este echivalentă cu neutralizarea sarcinilor.

Dacă se acceptă ipoteza că atracţia dintre ionii dizolvaţi şi metal este anihilată de repulsia dintre electronii planetari ai atomilor sau ionilor din metal şi ai ionilor din soluţie, ar urma ca metalul să se dizolve în întregime, ceea ce după cum se ştie, nu se întîmplă.

Singura explicaţie a acestui fenomen este existenţa între componenţi a moleculelor apei de hidratare. Intr-adevăr, prin prezenţa lor materială, moleculele apei de hidratare distanţează în spaţiu

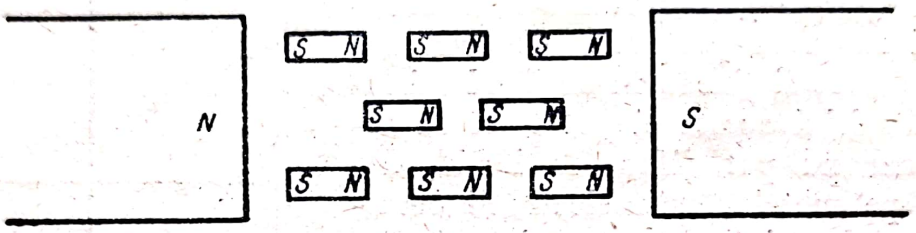


Fig. 4. Magneţii mici, orientaţi, fac mai strînsă legătura dintre doi magneţi mari

ionii şi metalul, ceea ce face ca — în conformitate cu legea lui Coulomb — forţa de atracţie să fie foarte mică, în orice caz insuficientă pentru a sparge stratul apei de hidratare.

Pe de altă parte, datorită orientării lor polare, aceste molecule nu lasă ionul să se îndepărteze.

Pentru a înţelege mai uşor se pot compara rolul şi acţiunea moleculelor apei de hidratare, cu acelea ale unor mici magneţi (fig. 4), aşezaţi între un magnet puternic fix şi un alt magnet mobil, ambii orientaţi în aşa fel încît să se atragă.

In realitate, la zona de contact metal-soluţie apare un fel de condensator electric, în care apa de hidratare joacă rolul dielectricului.

Din cele expuse, nu trebuie să se tragă concluzia că acesta se comportă exact ca un condensator obişnuit, format din două armături, despărţite între ele printr-un izolator. Se poate spune că un condensator obişnuit este un caz limită al primului. Intr-adevăr, dielectricul condensatorului care ia naştere la zona de contact metal-soluţie, este continuu străbătut de ioni în ambele sensuri, aşa cum se va vedea mai tîrziu, ceea ce îi dă caracteristicile sale specifice.

Trebuie subliniat că orice metal, la cufundarea lui în apă pură, se încarcă electric negativ; se va aprofunda puţin cinetica acestui fenomen.

De la început se va arăta că fenomenul nu decurge după legile staticei, aşa cum se presupune de obicei în studiul condensatorilor.

Scanned with OKEN Scanner

Ionii metalici din soluție, încărcați pozitiv, au capacitatea să capteze electroni, în conformitate cu reacția reversibilă (1) (p. 9), transformîndu-se în atomi neutri din punct de vedere electric.

Acești ioni pozitivi — dizolvați și hidratați — din imediata apropiere a metalului execută mișcări de agitație termică și sînt supuși ciocnirilor cu moleculele de apă sau ionii vecini. Din această cauză, o parte din ei — și anume aceia care au căpătat prin ciocnire o suficientă energie cinetică și o mișcare îndreptată către metal — sparg stratul izolator, format din moleculele apei de hidratare și ajung în contact cu metalul. Aici, ionii pozitivi se găsesc într-un mediu bogat în electroni liberi, care fac posibilă reacția de atomizare.

Inițial, chiar în momentul introducerii în apă, metalul era neutru din punct de vedere electric și de aceea, trecerea ionilor în soluție întîlnea minimum de rezistență. Pe măsură însă ce dizolvarea are loc, în metal echilibrul reacției reversibile $M \rightleftharpoons M^+ + e$ se deplasează spre dreapta, datorită micșorării concentrației ionilor și ca urmare încă o parte din atomi se ionizează.

Dar toți electronii eliberați de atomi rămîn pe metal și în conformitate cu legea acțiunii maselor viteza reacției de ionizare devine din ce în ce mai mică, tinzînd către zero.

Pe de altă parte însă, din cauza potențialului electric negativ din ce în ce mai mare al metalului, ionii din soluție sînt din ce în ce mai presați către metal de atracția electrostatică, ceea ce face ca energia cinetică necesară pentru ca ionii să treacă pe metal să fie și ea din ce în ce mai mică. In consecință, un număr tot mai mare de ioni vor trece din soluție pe metal și acolo se vor atomiza prin reacția de sens invers.

Rezultatul final este un echilibru dinamic, caracterizat prin aceea că numărul atomilor care se ionizează și trec în soluție în unitatea de timp este egal cu numărul ionilor care se depun în același timp din soluție pe metal și se atomizează. In fond fenomenele care se petrec aici pot fi reprezentate prin dubla reacție reversibilă:

$$\begin{array}{c} M \rightleftharpoons M_m^+ + e \\ \downarrow\uparrow \\ M_s^+ \end{array} \qquad (3)$$

în care M_m^+ reprezintă ionii metalici nedizolvați și M_s^+ — ionii metalici dizolvați, caracterizată prin două echilibre dinamice, unul pentru reacția atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare și altul pentru reacția depunere $\rightleftharpoons$ dizolvare a ionilor.

Cu ajutorul acestei reprezentări se vor putea interpreta ulterior fenomenele catodice și anodice.

Scanned with OKEN Scanner

§ 3. Noţiuni de electricitate şi electrochimie

După cum s-a văzut anterior, după trecerea în soluţie a unora dintre ionii existenţi pe metal, pe acesta rămîne un exces de electroni, care îi dau o încărcare electrică negativă (v. fig. 3). Se spune în mod obişnuit că metalul este *electrizat*. Pentru măsurarea cantitativă a acestei electrizări s-a introdus noţiunea de *potenţial, care are semnificaţia unui lucru mecanic, a unei energii.*

Pentru a demonstra aceasta se va arăta că trecerea ionilor de pe metal în soluţie nu se poate face decît dacă acestora li se aplică o forţă egală sau mai mare decît forţa electrostatică şi de sens opus, cu care ei sînt atraşi de electronii care au rămas pe metal. Se ştie din mecanică că atunci cînd o forţă, acţionînd asupra unui mobil, îi imprimă acestuia o mişcare, se consumă un anumit lucru mecanic.

Deci, electrizarea nu se poate face decît prin consumare de energie şi este direct proporţională cu aceasta.

Legea conservării energiei arată că energia consumată pentru electrizare nu se pierde, ci se transformă în energia potenţială a metalului în raport cu soluţia.

Se presupune acum că într-un corp metalic izolat s-a adus un electron. Dacă metalul era iniţial neutru din punct de vedere electric, se poate presupune că transportul s-a făcut cu un consum de energie infinit mic. Dacă se continuă aducerea de electroni, transportul fiecăruia va necesita un consum de energie cu atît mai mare cu cît pe acest corp se află mai mulţi electroni, datorită faptului că fiecare dintre aceştia exercită forţe de respingere asupra oricărui electron care ar trebui adus din afară.

O interpretare calitativă duce la concluzia că un corp este cu atît mai electrizat cu cît pe el se găseşte un număr mai mare de electroni.

Din cele expuse mai sus se poate trage concluzia că *energia necesară pentru a aduce un electron pe corpul care se studiază este o mărime proporţională cu electrizarea lui, deci poate servi la măsurarea acesteia.*

Dar nici energia consumată pentru aducerea unui electron oarecare pe un corp nu se pierde. Forţele care au fost învinse la aducerea electronului nu dispar, ci continuă să existe fără o manifestare vizibilă, efectivă, constituind ceea ce se numeşte energia potenţială a electronului respectiv.

Din cele de mai sus se poate vedea că energia potenţială nu este o caracteristică, nu este o proprietate specifică sau particulară a electronului, ci o rezultantă a prezenţei concomitente într-un spaţiu limitat a unui număr oarecare de sarcini electrice.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru precizare se va studia o situaţie care va fi simplificată prin cîteva premize iniţiale.

Se presupune că în interiorul unei sfere în care s-a făcut vid, avînd pereţii impermeabili pentru electroni, se aduce un electron. El se va mişca liber în tot spaţiul interior al sferei. Dacă în sferă se aduce un al doilea electron, datorită respingerii dintre ei, mişcările fiecăruia vor fi împiedicate de prezenţa celuilalt; de aici tendinţa fiecăruia de a se plasa cît mai departe de celălalt.

Se presupune că la un moment dat ei s-ar găsi într-un repaus temporar şi întîmplător, la extremităţile unui diametru al sferei. In acel moment, datorită forţei de repulsie, fiecare electron ar fi împins de către celălalt spre exteriorul sferei, pe direcţia diametrului. Forţa de repulsie care există între electroni dar nu poate executa un lucru mecanic din cauza rezistenţei peretelui sferei, reprezintă energia lor potenţială sau, generalizînd, energia potenţială a sistemului.

Dacă în acelaşi moment peretele sferei ar ceda în dreptul unui electron, acesta ar executa o mişcare centrifugă, care ar transforma energia potenţială a sistemului în energie cinetică şi ar transfera-o toată electronului care execută mişcarea.

Trebuie să se sublinieze că acest fenomen are loc indiferent de faptul că cedarea peretelui s-a produs în dreptul primului electron adus în sferă sau în dreptul ultimului. Aceasta demonstrează că energia potenţială aparţine întregului sistem şi nu fiecărui component în parte, şi ea se transformă în energie cinetică numai atunci cînd unul din componenţi (sau unii, cînd sistemul are mai mulţi) are posibilitatea să iasă din sistem.

In cazul cînd sistemul este format numai din doi componenţi, întreaga energie potenţială se transferă sub forma cinetică, componentului mobil. Dacă însă sistemul este format din mai mulţi componenţi, cum este cazul totdeauna, din energie potenţială se transformă în energie cinetică, transferîndu-se componenţilor mobili, numai o parte proporţională, iar restul rămîne sistemului sub forma iniţială.

Prin potenţial negativ, se înţelege, în mod corect, energia potenţială pe care o conţine un sistem de electroni aflaţi în exces pe un suport material şi care rezultă din respingerea lor reciprocă.

Pe o bază asemănătoare poate fi explicat şi potenţialul sarcinilor pozitive.

Trebuie să se mai arate aici că încărcarea negativă a unui corp se poate face nu numai prin aducere de electroni ci şi prin extragere de sarcini pozitive, cum este cazul la introducerea unui metal în apă. Deoarece efectul este acelaşi, raţionamentele de mai sus constituie o motivare logică a afirmaţiei că energia potenţială se localizează în metal şi în acest ultim caz.

Scanned with OKEN Scanner

Se obişnuieşte a se numi potenţial electric, lucrul mecanic necesar pentru a aduce de la infinit, pe un corp încărcat electric pozitiv, o unitate de sarcină de electricitate pozitivă.

Dacă se vor încărca două sfere metalice identice şi izolate, cu cantităţi diferite de electroni, aceea în care vor fi mai mulţi electroni va avea un potenţial negativ mai mare. Se va vedea acum ce se întîmplă dacă se unesc aceste sfere printr-un fir metalic, care, după cum se ştie, este bun conducător de electricitate, presupunînd că se pot observa fenomenele în fracţiuni de timp infinit de mici.

De la început trebuie să se arate că la atingerea oricărui corp electrizat cu un obiect de metal, lucrurile se petrec ca şi cum peretele acelui corp dispare în punctul de atingere, lăsînd liberă trecerea electronilor.

Pe sfera cu potenţialul cel mai mare, electronii sînt mai apropiaţi între ei. Se presupune că atingerea firului metalic cu cele două sfere se face pe suprafeţe egale şi că, iniţial, pe aceste suprafeţe se găseau N electroni, la sfera cu potenţial mai mare, şi n electroni la sfera cu potenţial mai mic ($N>n$).

In prima fracţiune de timp, sfera cu potenţialul mai mare va expulza prin fir N electroni către cea cu potenţial mai mic, iar din aceasta vor fi trimişi către prima n electroni. Efectiv, la sfîrşitul primei fracţiuni de timp, din prima sferă au trecut într-a doua $N—n$ electroni şi prin urmare potenţialul primei sfere a scăzut, iar al celei de a doua a crescut.

Ca o consecinţă a acestei situaţii, în a doua fracţiune de timp, din sfera cu potenţialul mai mare va trece în cea cu potenţialul mai mic un număr de electroni N', mai mic decît N, şi în sens invers un număr de electroni n' mai mare decît n. In continuare fenomenele se petrec la fel (adică $N>N'>N''>N'''\ldots$ şi $n<n'<n''<n'''\ldots$) pînă cînd numărul electronilor care trec de la prima sferă către a doua este egal cu numărul electronilor care trec în sens invers şi se produce egalarea potenţialelor celor două sfere. De aici înainte, deşi potenţialele s-au egalat, schimbul de electroni continuă, însă efectul lui este nul. In acest moment se stabileşte un echilibru dinamic.

S-a subliniat acest aspect dinamic, care de obicei trece neobservat, pentru a arăta aspectul real al dezvoltării fenomenelor.

Se poate da acum sub formă de definiţie, conţinutul unor noţiuni care vor fi întrebuinţate curent în această lucrare.

Curent electric este dublul curent de electroni care străbate în sensuri opuse un conductor, atunci cînd debitul lor este mai mare într-un sens decît în altul. Intensitatea curentului este diferenţa debitelor celor două curente opuse de electroni.

Un caz particular se prezintă atunci cînd dintre cele două potenţiale, unul este negativ şi altul pozitiv. In acest caz deplasarea electronilor se face numai într-un singur sens. Definiţiile de mai sus rămîn totuşi valabile, deoarece se socoteşte că debitul în sens invers este egal cu zero.

Din cele expuse se poate trage şi concluzia că *pentru a exista un curent electric nu este necesar să fie legate între ele două corpuri încărcate cu electricităţi de semn contrar, adică unul pozitiv şi altul negativ, aşa cum se consideră încă în marea majoritate a cazurilor, ci două corpuri, între care să existe o diferenţă de potenţial electric.*

Şi prin aceasta s-a introdus noţiunea *de diferenţă de potenţial* (tensiune sau voltaj, cum i se mai spune).

Diferenţa de potenţial este o mărime care, ca şi potenţialul, are semnificaţia sau dimensiunile unei energii, dar se deosebeşte de aceasta din urmă prin caracterul său de energie eficace. Astfel, din punctul de vedere al acestei lucrări, potenţialele de 1 V sau 1 000 V, considerate separat, nu au nici o importanţă. Dacă sînt două sisteme dintre care la primul sistem unul din corpi are potenţialul 999 V şi celălalt 1 000 V iar la al doilea sistem unul din corpi are potenţialul 1 V şi celălalt 10 V, al doilea sistem este mai important, pentru că are diferenţa de potenţial — respectiv energia eficace — mai mare decît primul.

Mai rămîne de făcut o singură precizare şi anume aceea că *în electricitatea dinamică, semnul — indică un potenţial negativ mai mare, iar semnul + un potenţial negativ mai mic, fără a avea practic legătură cu semnul real al încărcării electrice.*

Dacă se revine la experienţa teoretică, referitoare la dizolvarea metalelor în apă pură şi la fenomenele care o însoţesc se poate spune acum că între metal şi stratul de soluţie din apropierea lui nemijlocită există o diferenţă de potenţial, care apare obligatoriu prin însăşi existenţa contactului dintre metal şi lichid. (In această lucrare denumirea de lichid se referă la apă sau soluţii apoase. Pentru alte lichide — exclusiv mercurul care, deşi lichid, este totuşi metal — se vor întrebuinţa denumirile respective).

In acest caz particular, diferenţa de potenţial nu poate fi măsurată prin procedeele obişnuite — de exemplu cu un voltmetru — deoarece pentru închiderea circuitului va trebui să se facă încă un contact metal-soluţie, deci să se creeze încă o diferenţă de potenţial, care se adaugă algebric primei. Asupra acestei chestiuni se va reveni ulterior.

Valoarea diferenţei de potenţial dintre un metal şi un lichid este influenţată — printre altele — şi de natura chimică a metalului respectiv. Intr-adevăr, într-un metal, concentraţia ionilor care rămîne constantă după stabilirea echilibrului dinamic al reacţiei $M \rightleftharpoons M^{+} + e$

și de care depinde diferența de potențial, este condiționată de o serie de factori dependenți de natura lui chimică, cum sînt: numărul electronilor de valență, distanța de la ei la nucleu, etc. Din această cauză, în electrochimie s-a introdus o noțiune nouă, numită *tensiune de dizolvare electrolitică*, care reprezintă și măsoară rezultanta tuturor factorilor, dependenți de natura chimică a metalului, care participă la determinarea valorii diferenței de potențial dintre metal și lichid.

Tensiunea de dizolvare electrolitică reprezintă tendința pe care o are un metal de a lăsa să se dizolve o parte din ionii care intră în compoziția lui, atunci cînd este cufundat într-un lichid și ea este egală — la echilibru — cu presiunea osmotică pe care o au ionii dizolvați în apropierea nemijlocită a metalului. Tensiunea de dizolvare electrolitică este o constantă caracteristică fiecărui metal în parte.

Se va urmări acum, teoretic, ce se întîmplă dacă se introduc în apă pură doi corpi metalici de natură chimică diferită, care se leagă apoi între ei printr-un conductor electric exterior.

După cufundare, fiecare dintre cele două metale de exemplu zinc și cupru, suferă fenomenele de care s-a vorbit anterior și ca urmare capătă cîte un potențial electric negativ. In cazul de față, zincul, avînd o tensiune de dizolvare mai mare decît cuprul, va trimite în soluție un număr mai mare de ioni și deci va avea un potențial mai negativ decît cuprul.

Dacă se leagă între ele cele două metale, fiecare va trimite către celălalt un anumit număr de electroni. In conformitate cu cele spuse anterior, debitul curgerii electronilor de la zinc spre cupru va fi mai mare decît cel în sens invers și deci, prin conductor va trece un curent electric de la zinc la cupru. Prin aceasta, potențialul electric al zincului va scădea, iar al cuprului va crește.

Aceste schimbări nu rămîn însă fără urmare asupra dublului echilibru dintre atomii, ionii nedizolvați și ionii dizolvați din fiecare metal.

La zinc, din cauza scăderii potențialului, se micșorează atracția dintre metal și ioni și ca urmare, o parte din ionii dizolvați pot difuza în soluție. Concomitent însă, echilibrul dintre ionii dizolvați și cei nedizolvați se strică și o nouă cantitate de ioni trece din metal în soluție.

La rîndul ei această trecere de ioni strică echilibrul dintre atomii și ionii din metal, pentru a cărui restabilire se ionizează un număr de atomi, eliberînd suficienți electroni, pentru a ridica potențialul zincului pînă la valoarea inițială. Cu alte cuvinte, echilibrele se deplasează în sensul: atomizare → ionizare → dizolvare.

La cupru, din cauza creșterii potențialului, atracția dintre metal și ionii lui din soluție crește și, ca urmare, un număr mai mare de

Scanned with OKEN Scanner

ioni dizolvați sparg stratul izolator format din apa de hidratare și trec pe metal, stricînd echilibrul reacției atomizare ⇌ ionizare. Pentru refacerea lui, ionii, care au venit din soluție, se atomizează, reacționînd cu surplusul de electroni veniți de la zinc și aducînd astfel potențialul cuprului aproape la valoarea lui inițială. Aici, deplasarea echilibrelor se face în sensul: atomizare ← ionizare ← dizolvare.

Fenomenele se petrec în continuare ca mai sus, pînă în momentul cînd toți ionii de cupru, care se dizolvaseră inițial, sînt depuși și atomizați, iar în soluție nu rămîn decît ioni de zinc.

In tot timpul desfășurării fenomenelor, prin conductorul care leagă cele două metale, circulă un curent electric de la zinc la cupru. Sistemul se comportă ca o pompă aspiratoare-respingătoare, care ia de la zinc electronii și îi trimite la cupru.

Sistemul format din cei doi corpi metalici — numiți electrozi — și apă, formează deci o sursă de curent, care a primit numele de pilă electrică sau prescurtat pilă. Dintre cei doi electrozi zincul formează polul negativ iar cuprul polul pozitiv.

Uneori, pentru studierea fenomenelor, care au loc la un singur electrod, se consideră numai sistemul format din electrodul care interesează și lichidul care îl înconjură, sistem numit *semipilă.*

Este ușor de observat că pila, care s-a studiat teoretic pînă acum, nu poate furniza curent decît o fracțiune de timp infinit de mică, întrucît ea se epuizează instantaneu. Dacă însă se cufundă cei doi electrozi într-o soluție care conține ioni de cupru — de exemplu o soluție de sulfat de cupru și se iau anumite precauții, pila va funcționa un timp apreciabil și anume, pînă cînd electrodul de zinc se dizolvă complet.

In cele de mai sus s-a studiat influența pe care o are variația potențialului electrozilor asupra dublei reacții reversibile

$$M \rightleftharpoons M_m^+ + e$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$M_s^+$$

Se va vedea acum în ce fel influențează concentrația ionilor dizolvați această dublă reacție și cum se reflectă influența asupra potențialului electrozilor.

Pînă acum s-a presupus că metalul este cufundat în apă pură, deci inițial, în acesta nu se găsește nici un ion. Dacă însă se cufundă o lamă de cupru, de exemplu într-o soluție de sulfat de cupru, atunci situația este oarecum schimbată.

Intr-adevăr, în acest caz, soluția conține de la început ioni de cupru și, din această cauză, de pe lamă va trece în soluție, efectiv,

Scanned with OKEN Scanner

un număr de ioni mai mic decît ar fi trecut dacă ea era cufundată în apă pură. Mai exact vor trece numai atîţia ioni cîţi sînt necesari pentru ca, împreună cu cei deja existenţi, să formeze în apropierea nemijlocită a lamei o concentraţie, care să producă o presiune osmotică egală cu tensiunea de dizolvare a cuprului. Deoarece de pe lamă vor trece în soluţie mai puţini ioni, pe ea vor rămîne mai puţini electroni liberi în exces şi potenţialul electric al metalului va fi mai puţin negativ sau, cu alte cuvinte, mai pozitiv decît acela pe care l-ar avea la cufundarea în apă pură.

In funcţie de concentraţia soluţiei, se pot întîlni trei cazuri distincte.

1. Concentraţia soluţiei în ionii metalului este mai mică decît aceea corespunzătoare tensiunii de dizolvare a metalului respectiv. In acest caz, aşa cum s-a arătat, debitul dizolvării ionilor este iniţial mai mare decît debitul depunerii lor pe metal şi acesta capătă — după restabilirea echilibrului dinamic — un potenţial electric negativ mai mic decît acela pe care l-ar fi căpătat la cufundarea în apă pură.

2. Concentraţia soluţiei în ionii metalului este egală cu aceea corespunzătoare tensiunii de dizolvare a metalului respectiv. In acest caz dubla reacţie este chiar în condiţiile de echilibru, debitul dizolvării ionilor este egal cu debitul depunerii lor pe metal şi acesta rămîne cu potenţialul electric zero, adică este neutru.

3. Concentraţia soluţiei în ionii metalului este mai mare decît aceea corespunzătoare tensiunii de dizolvare a metalului respectiv. In acest ultim caz, debitul depunerii ionilor pe metal este iniţial mai mare decît debitul dizolvării lor. La restabilirea echilibrului dinamic, metalul capătă un potenţial electric pozitiv, datorită excesului de ioni pozitivi pe care îl conţine.

Iată deci că, în cazul cufundării unui metal în soluţia ionilor săi, potenţialul, pe care îl va căpăta el, este calitativ şi cantitativ în funcţie şi de concentraţia acestora din urmă.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

ELECTROLIZA. POLARIZAREA ŞI DEPOLARIZAREA ELECTROZILOR

§ 4. Electroliza fără polarizarea electrozilor

Se va studia acum fenomenul electrochimic, care stă la baza metodei de analiză polarografică şi anume electroliza.

Se presupune că într-o soluţie de $ZnCl_2$ se introduc două lame de zinc. După cum s-a văzut anterior, între fiecare lamă şi soluţie are loc un schimb de ioni, pentru stabilirea echilibrelor dinamice ale dublei reacţii reversibile. Din această cauză, cele două lame vor căpăta potenţiale electrice egale, determinate de tensiunea de dizolvare a zincului şi de concentraţia ionilor lui din soluţie.

Dacă se leagă aceste lame la polii unei pile electrice, polul negativ al pilei va trimite în lama cu care este pus în contact, un exces de electroni, avînd tendinţa de a egala potenţialele. Din această cauză, în jurul lamei se vor aduna mai mulţi ioni decît permit echilibrele dublei reacţii reversibile: atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare, ceea ce determină deplasarea echilibrelor către stînga, avînd ca urmare depunerea ionilor pe metal şi atomizarea lor, precum şi micşorarea potenţialului electric negativ al lamei. Datorită acestor fenomene, între lamă şi polul negativ al pilei apare o diferenţă de potenţial, care face ca o nouă cantitate de electroni să vină pe lamă şi fenomenele se vor continua concomitent identic.

Polul pozitiv al pilei, avînd un potenţial mai puţin negativ decît lama cu care este legat, va primi de la aceasta un număr de electroni, pentru egalarea potenţialelor. Scăzînd acum potenţialul lamei, ionii de zinc din jurul ei vor fi mai puţin atraşi electrostatic şi o parte dintre ei vor difuza în soluţie. Prin aceasta echilibrele reacţiei atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare se vor deplasa către dreapta, avînd ca efect ionizarea atomilor de zinc, dizolvarea şi difuzarea lor în soluţie, precum şi mărirea potenţialului negativ al lamei. Între

Scanned with OKEN Scanner

aceasta şi polul pozitiv al pilei apare din nou o diferenţă de potenţial, care face ca electronii în exces pe lamă să treacă la polul pozitiv, de unde pila îi trimite la polul negativ şi acesta la lama de zinc legată de el.

Fenomenele vor continua, avînd ca efect transportarea zincului, prin soluţie, de la lama legată de polul pozitiv — numită anod — la cea legată de polul negativ — numită catod — pînă la dizolvarea completă a anodului.

Fenomenele expuse aici, strins dependente unul de altul, au fost înglobate într-unul singur, denumit electroliză, iar sistemul format din vasul în care se află soluţia şi cei doi electrozi, a primit denumirea de celulă electrolitică.

Trebuie subliniat că, în exemplul dat, natura chimică a celor doi electrozi a rămas neschimbată în tot timpul decurgerii fenomenelor, deoarece atît electrozii cît şi soluţia conţineau acelaşi element: zincul.

De asemenea, aşa cum se poate vedea imediat, în aceste fenomene anionul conţinut în soluţie nu are nici un rol activ. Prezenţa lui este necesară numai pentru a face posibilă existenţa unui număr suficient de mare de ioni Zn^{2+} în soluţie.

§ 5. Electroliza cu polarizarea electrozilor

Se presupune acum că într-o soluţie identică se introduc doi electrozi de platină. Iniţial şi aceştia vor căpăta potenţiale egale (pentru simplificare se socoteşte că acestea se datoresc numai stabilirii echilibrelor reacţiei atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare a platinei, deşi în realitate ele sînt determinate în primul rînd de prezenţa şi concentraţia ionilor Zn^{2+} deoarece tensiunea de dizolvare a platinei este foarte mică). După legarea electrozilor la polii pilei electrice, fenomenele se vor petrece însă mai complicat decît în cazul anterior.

La catod, din cauza excesului de electroni, platina îşi va retrage imediat ionii dizolvaţi şi apoi se vor depune pe ea ioni de Zn^{2+}, care atomizîndu-se, vor îmbrăca lama într-un strat de zinc metalic.

Făcînd abstracţie deocamdată de fenomenele care au loc la anod şi presupunînd că el rămîne neschimbat, se observă că natura chimică a catodului s-a schimbat, el comportîndu-se acum ca o lamă de zinc. (Aceasta se poate demonstra prin comparaţie cu o altă celulă identică în care catodul este de zinc).

Din expunerea anterioară s-a văzut însă că atunci cînd într-o soluţie se cufundă doi electrozi de natură chimică diferită, ei vor căpăta potenţiale electrice diferite. Deoarece între electrozi există acum o diferenţă de potenţial, celula electrolitică din care fac parte a devenit o pilă electrică şi ea tinde să trimită în circuitul exterior un curent electric, al cărui sens este de la electrodul cu potenţialul

mai negativ la cel cu potențialul mai puțin negativ. In cazul de față catodul va fi mai negativ deoarece, după tabele, tensiunea de dizolvare a zincului este mai mare decît a platinei, ceea ce înseamnă că el va tinde să trimită electronii în exces prin pila inițială către anod. Curentul acesta este de sens opus curentului pe care îl produce pila inițială (fig. 5).

Această situație poate prezenta două cazuri caracteristice și anume: diferența de potențial care ia naștere între electrozii celulei electrolitice poate fi mai mică decît diferența de potențial a pilei cu care se face electroliza sau egală cu ea. In primul caz electroliza continuă, însă cu o viteză mai mică; în al doilea caz electroliza se întrerupe, deoarece între polul pozitiv al pilei și anodul celulei electrolitice, pe de o parte și între polul negativ al pilei și catodul celulei pe de altă parte, nu există diferențe de potențial.

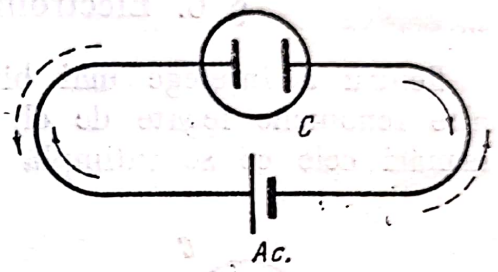


Fig. 5. Sensurile curenților în timpul electrolizei:

Ac — sursa exterioară de curent; *c* — celula electrolitică; ——→ — sensul curentului normal de electroliză; ------→ — sensul curentului produs de polarizare

Pentru a sublinia că oprirea electrolizei sau îngreuierea decurgerii ei sînt provocate de transformarea electrozilor celulei electrolitice în polii unei pile electrice, fenomenul a fost numit polarizare.

Polarizarea catodului din exemplul de față se datorește schimbării naturii sale chimice și de aceea se va numi acest efect polarizare chimică.

Reluînd studiul celulei electrolitice cu electrozi de platină, se va arăta că la anod din cauza tensiunii mici de dizolvare a platinei, ionii puși în libertate vor fi prea puțini, față de ionii de zinc depuși pe catod și din această cauză, în soluție există un exces de anioni liberi, grupați în jurul anodului.

Pe de altă parte, așa cum am arătat încă de la început, orice ion are tendința de a se echilibra cu faza lui atomică și de aceea, ionii de clor din jurul anodului vor trece din soluție pe el și aici vor ceda electronii excedentari, transformîndu-se în atomi, pentru realizarea celor două echilibre ale dublei reacții:

$$Cl + e \rightleftharpoons Cl_m^- \rightleftharpoons Cl_s^- \qquad (4)$$

în care

Cl_m^- sînt ionii de clor depuși pe metal;

Cl_s^- — ionii de clor din soluție.

Electronii puși în libertate prin această reacție sînt absorbiți de polul pozitiv al pilei și prin aceasta echilibrele se deplasează spre stînga, adică spre formare de clor atomic.

Scanned with OKEN Scanner

Atomii de clor formaţi, care sînt foarte reactivi, se unesc între ei, dînd naştere la molecule de clor şi în felul acesta anodul se îmbracă într-un strat de clor, adică îşi schimbă şi el natura chimică, se polarizează. (Se face abstracţie aici de acţiunea chimică a clorului asupra platinei).

Acesta este, foarte pe scurt, mecanismul polarizării chimice a electrozilor. De aici se poate trage deocamdată concluzia, aplicată curent în procesele electrochimice, că pentru a împiedica polarizarea electrozilor este necesar să se împiedice schimbarea naturii lor chimice.

§ 6. Electroliza cu tensiune variabilă

Pentru a înţelege mai bine fenomenul polarizării electrozilor şi alte fenomene legate de el, care interesează în mod special, se va urmări cele ce se întîmplă la electrozii polarizabili ai unei celule, la care se aplică o diferenţă de potenţial variată, cu ajutorul unei surse exterioare de curent.

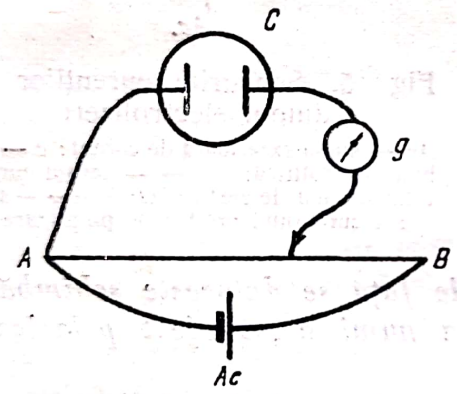


Fig. 6. Circuit electrolitic experimental cu galvanometru pentru urmărirea intensităţii curentului de electroliză:
A—B — sîrmă potenţiometrică; *Ac* — sursa de curent; *c* — celula electrolitică; *g* — galvanometru

Se presupune că celula ar avea catodul de platină şi anodul de mercur, că ar conţine o soluţie 1 n de $ZnCl_2$ şi că în circuit ar fi intercalat şi un galvanometru, pentru măsurarea curentului de electroliză (fig. 6).

Făcînd abstracţie de diferenţa de potenţial care se naşte între aceşti doi electrozi, şi care efectiv este destul de mică, se aplică acestora din afară o diferenţă de potenţial de 0,1 V. Se observă că, momentan, galvanometrul va arăta trecerea unui curent slab, care după scurt timp se anulează. In momentul cînd acul galvanometrului rămîne nemişcat, se va mări diferenţa de potenţial la 0,2 V. Galvanometrul va arăta din nou o slabă creştere a curentului, dar va reveni destul de repede la zero.

Fenomenele vor continua să se petreacă identic pînă la tensiunea de 1 V inclusiv, pentru ca la 1,1 V galvanometrul să nu mai revină la zero după creşterea momentană şi apoi creşterea intensităţii curentului să urmărească creşterea tensiunii.

Dacă se repetă experienţa înlocuind anodul de mercur cu unul de platină, se observă că fenomenele decurg identic, numai că tensiunea, la care creşterea curentului începe să urmărească creşterea tensiunii, este aproximativ 2,3 V.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru fixarea datelor se va reprezenta grafic variaţia curentului cu tensiunea aplicată, şi apoi se va încerca explicarea, studiind teoretic fenomenele care au loc la fiecare electrod, pe baza celor expuse pînă acum (fig. 7 şi 8).

In momentul cînd se aplică tensiunea exterioară, catodul se încarcă negativ, deoarece sursa exterioară de curent i-a trimis o cantitate de electroni suficientă pentru ca potenţialul lui să devină cu 0,1 V mai negativ decît al anodului.

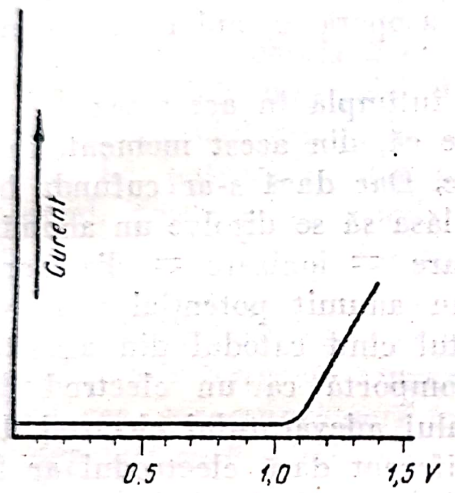


Fig. 7. Reprezentarea grafică a variaţiei curentului de electroliză în funcţie de tensiunea aplicată, la electroliza unei soluţii 1 n de $ZnCl_2$ cu anod de mercur şi catod de platină

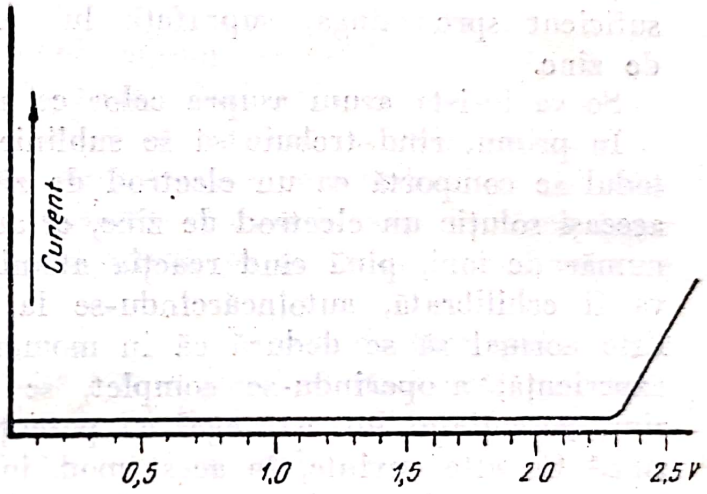


Fig. 8. Reprezentarea grafică a variaţiei curentului de electroliză în funcţie de tensiunea aplicată, la electroliza unei soluţii 1 n $ZnCl_2$ cu anod şi catod de platină

Acest potenţial provoacă trecerea pe electrod a unui anumit număr de ioni de zinc. Ei reacţionează cu o parte din electronii în exces şi se atomizează.

Tensiunea de dizolvare a zincului este de ordinul a 10^{18} at, ceea ce corespunde unei concentraţii a ionilor Zn^{2+} în soluţia din apropierea electrodului mult mai mare decît 1 n. In jurul electrodului, această concentraţie nu este însă atinsă şi de aceea echilibrele dublei reacţii atomizare $\rightleftarrows$ ionizare $\rightleftarrows$ dizolvare sînt total deplasate spre dreapta, ceea ce înseamnă că puţinii atomi formaţi se ionizează imediat şi trec din nou în soluţie. Datorită acestui fapt, la catod nu se consumă electroni, el rămîne la acelaşi potenţial cu polul negativ al pilei exterioare şi prin circuit nu poate trece practic nici un curent electric.

Cu cît se aplică între electrozi o tensiune mai mare, cu atît echilibrele reacţiei atomizare $\rightleftarrows$ ionizare $\rightleftarrows$ dizolvare se deplasează spre stînga. Pe măsura deplasării echilibrelor, un număr relativ mic la

început şi apoi din ce în ce mai mare de atomi de zinc rămîn depuşi ca atare pe suprafaţa catodului.

Deoarece la formarea acestor atomi se blochează un număr corespunzător de electroni, înseamnă că la catod există totuşi un oarecare consum de electroni, care micşorează potenţialul acestuia, deci permite trecerea unui curent electric dinspre polul negativ al pilei către electrod. El este însă atît de slab, încît nu poate fi practic decelat.

In momentul cînd datorită creşterii potenţialului negativ al catodului, echilibrul reacţiei atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare s-a deplasat suficient spre stînga, suprafaţa lui se acoperă complet cu atomi de zinc.

Se va insista acum asupra celor ce se întîmplă în acest caz.

In primul rînd trebuie să se sublinieze că, din acest moment, catodul se comportă ca un electrod de zinc. Dar dacă s-ar cufunda în aceeaşi soluţie un electrod de zinc, el ar lăsa să se dizolve un anumit număr de ioni, pînă cînd reacţia atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare va fi echilibrată, autoîncărcîndu-se la un anumit potenţial negativ. Este normal să se deducă că în momentul cînd catodul din această experienţă, acoperindu-se complet, se comportă ca un electrod de zinc, potenţialul lui este egal cu potenţialul adevăratului electrod de zinc.[1] Cu alte cuvinte, în acest mod, indiferent dacă electrodul ar fi legat sau nu de polul negativ al sursei de curent, el ar avea acelaşi potenţial, care se notează cu P_p şi care în această experienţă are valoarea — 1,1 V.

In intervalul de potenţial cuprins între 0 V *şi* — 1,1 V, *catodul celulei electrolitice a fost polarizat.*

Din cele expuse pînă acum se poate deduce că, în ultimă analiză, polarizarea electrodului ia naştere şi se manifestă prin lipsa consumului de electroni. Această lipsă de consum se datoreşte faptului că atomii periferici ai electrodului, se ionizează şi trec în soluţie, lăsînd pe electrod electronii corespunzători care îi dau un potenţial negativ ce se opune venirii altor electroni de la polul negativ al sursei exterioare de curent.

Dacă se aduce la catodul celulei un potenţial mai mare decît P_p, în jurul lui va fi atras un număr de ioni mai mare decît cei corespunzători tensiunii de dizolvare a zincului. Mărindu-se concentraţia ionilor dizolvaţi, în imediata apropiere a electrodului, echilibrele dublei reacţii atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare vor continua să se deplaseze către stînga, pentru a micşora această concentraţie pînă la valoarea corespunzătoare tensiunii de dizolvare a zincului. Ca urmare,

[1] Din cauza unor fenomene secundare, potenţialul electrodului de mercur acoperit cu zinc diferă puţin de potenţialul electrodului de zinc pur. Pentru acest studiu această mică diferenţă poate fi însă neglijată.

tot excedentul de ioni, care a trecut pe metal se atomizează, blocînd electronii de pe catod, micşorîndu-i potenţialul şi deci lăsînd ca o cantitate echivalentă de electroni să vină sub formă de curent electric, sesizat şi măsurat de galvanometru, de la polul negativ al sursei de curent. Efectiv, electroliza a început să decurgă normal şi zincul din soluţie se depune electrolitic pe catod.

Anodul, în prima experienţă nu influenţează, fiind nepolarizabil.

Recapitulînd interpretarea primei experienţe, se trage concluzia că *electroliza începe efectiv în momentul în care potenţialul catodului depăşeşte cu foarte puţin potenţialul pe care l-ar avea în aceeaşi soluţie, metalul căruia îi corespund cationii dizolvaţi.*

La potenţiale mai mici decît acesta, electroliza nu poate avea loc, deoarece catodul este polarizat, *adică la electrod nu se consumă electroni.* La potenţiale mai mari decît acesta, electroliza se dezvoltă normal, deoarece la catod se consumă electroni, ceea ce duce logic la concluzia că electrodul este *depolarizat* (avînd în vedere că anterior el era polarizat).

Iată deci că *aceiaşi ioni,* ionii de zinc în cazul de faţă, *polarizează catodul, atît timp cît concentraţia lor în jurul acestuia este mai mică decît cea corespunzătoare tensiunii de dizolvare a zincului metalic şi îl depolarizează, cînd concentraţia lor este mai mare.*

S-a analizat prin aceasta desfăşurarea cinetică a două dintre fenomenele fundamentale de care se foloseşte metoda de analiză polarografică şi anume polarizarea şi depolarizarea unui electrod.

Din a doua experienţă se deduce că fenomenele catodice sînt identice cu cele din prima experienţă şi de aceea se vor explica numai fenomenele anodice.

La anod, din cauza lipsei de electroni, va exista un potenţial pozitiv. Datorită lui, în jurul anodului se vor concentra ionii negativi de clor, care, în conformitate cu relaţia (4) (p. 23) au tendinţa de a intra în echilibru cu faza lor atomică. Această tendinţă îşi găseşte condiţiile prielnice de realizare la anod, datorită faptului că aici se manifestă tocmai lipsa de electroni.

Fenomenele care se petrec în acest caz pot fi apreciate ca identice cu cele care au loc la catodul polarizabil, remarcînd numai că, în general, potenţialul electrodului este pozitiv. Intr-adevăr, ionizarea atomilor de clor consumă electroni şi prin aceasta polarizează pozitiv electrodul, adică se opune curgerii normale a curentului de la anod către polul pozitiv al sursei exterioare. Creşterea potenţialului pozitiv al electrodului provoacă creşterea concentraţiei ionilor de clor în jurul acestuia şi deci deplasarea echilibrelor reacţiei către stînga, către formarea atomilor de clor, prin cedarea electronilor de către ioni.

Din momentul cînd concentraţia ionilor în jurul anodului a devenit suficient de mare pentru ca viteza trecerii lor din soluţie pe electrod

Scanned with OKEN Scanner

să fie mai mare decît viteza în sens invers, la anod se eliberează electroni. De la anod către polul pozitiv al pilei circulă un curent electric şi anodul este practic depolarizat.

Deşi anterior s-a afirmat că ceea ce interesează în această lucrare este diferenţa de potenţial şi nu potenţialul în sine, în studiul electrolizei s-a vorbit numai de potenţiale, ceea ce ar arăta o inconsecvenţă. Se aminteşte totuşi că şi acolo unde se vorbeşte curent de potenţial, în realitate se înţelege o diferenţă de potenţial. In cele ce urmează se va explica acest lucru.

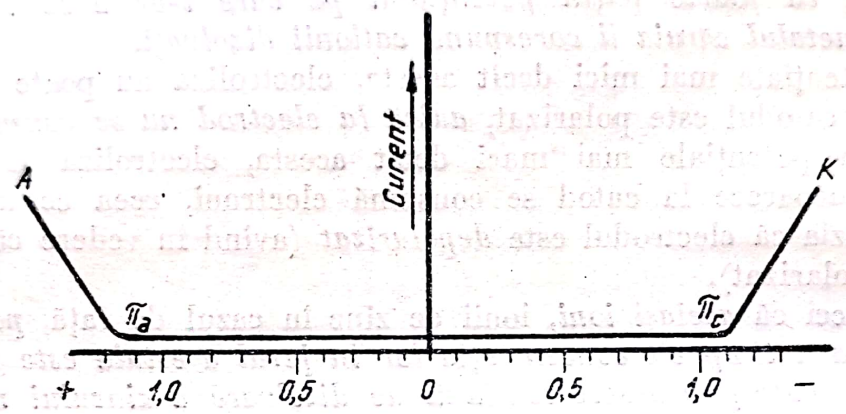


Fig. 9. Reprezentarea grafică a variaţiei curentului de electroliză, în funcţie de potenţialele electrozilor faţă de potenţialul electrodului cu calomel normal luat ca zero, la electroliza unei soluţii 1 n de $ZnCl_2$ cu electrozi de platină

Se vor reprezenta grafic fenomenele care se produc la ambii electrozi în amîndouă experienţele, pe aceeaşi diagramă (fig. 9). Pe axa absciselor se înscrie variaţia potenţialelor iar pe axa ordonatelor variaţia curentului de electroliză.

Pentru aceasta se presupune cu totul arbitrar că electrodul de mercur din prima experienţă, fiind nepolarizabil, are potenţialul zero.

In acest caz, potenţialul electrodului de platină, în momentul cînd electroliza a început, deci cînd s-a produs depolarizarea lui, poate fi calculat din relaţia care defineşte diferenţa de potenţial:

$$V = \pi_a - \pi_c \qquad (5)$$

în care

V este diferenţa de potenţial;
π_a — potenţialul anodic;
π_c — potenţialul catodic.

Valoarea potenţialului catodic va fi:

$$\pi_c = \pi_a - V \qquad (5\ a)$$

ceea ce arată că, în cazul de faţă, potenţialul catodic este egal cu valoarea negativă a tensiunii aplicate la electrozi.

$$(\pi_c = 0 - V = -V).$$

Scanned with OKEN Scanner

Se înscrie această valoare ($-1{,}1$ V) pe axa absciselor în dreapta originii[1] şi se trasează curba $0 - \pi_c - K$.

Cum în a doua experienţă catodul a rămas tot de platină, potenţialul la care se produce depolarizarea lui trebuie să fie identic cu cel din prima experienţă. Pentru a afla potenţialul la care s-a produs depolarizarea anodului se întrebuinţează tot relaţia (5) din care se obţine:

$$\pi_a = \pi_c + V. \qquad (5\,b)$$

Notînd cu V_1 tensiunea la care a început electroliza (s-a produs depolarizarea) în prima experienţă, cu V_2 tensiunea la care a început electroliza la a doua experienţă şi înlocuind pe π_c cu valoarea lui din relaţia (5 a) la prima experienţă, se obţine:

$$\pi_a = (-V_1) + V_2 = V_2 - V_1.$$

Valoarea care se va găsi înlocuind literele prin cifre ($\pi_a = 2{,}3 - -1{,}1 = +1{,}2$ V) se va trece pe abscisă în stînga originii şi se va construi apoi curba $A - \pi_a - O - \pi_c - K$. Se observă imediat că porţiunea $O - \pi_c - K$ este comună ambelor experienţe.

S-a arătat anterior că potenţialul zero din această reprezentare este arbitrar. Intr-adevăr, nu există nici un criteriu pe baza căruia să se afirme că potenţialul, pe care îl capătă un electrod de mercur cufundat în soluţia din această experienţă este zero. Din această cauză, *toate potenţialele citate astăzi în tabele ca fiind caracteristice unor anumite fenomene, nu sînt altceva decît diferenţa dintre potenţialul unui electrod luat arbitrar ca zero şi potenţialul electrodului, la care se petrec fenomenele respective. De obicei se consideră arbitrar ca „zero" potenţialul electrodului normal de hidrogen sau potenţialul electrodului cu calomel normal, care are faţă de primul o diferenţă de potenţial de* 0,248 V.

Ţinînd seamă de cele de mai sus dacă în prima experienţă s-ar folosi ca anod nepolarizabil un electrod normal de hidrogen, atunci s-ar găsi că electroliza începe la 1,36 V (adică $V_1 = 1{,}36$ V). Refăcînd calculele pentru ambele experienţe se obţin valorile $\pi_c = -1{,}36$ V; $\pi_a = +0{,}94$ V; $V_2 = 2{,}3$ V. Reprezentarea grafică a variaţiei curentului de electroliză în funcţie de potenţialele electrozilor va avea aspectul din fig. 10.

Comparînd cele două reprezentări (fig. 9 şi 10) se poate observa că diagramele sînt în realitate identice, numai că axa absciselor s-a

[1] In reprezentările grafice valorile pozitive se înscriu pe abscise în dreapta originii iar cele negative în stînga. In cazul de faţă se procedează invers, pentru că tot aşa apare şi înscrierea grafică pe polarograme, şi deci acest mod de reprezentare este familiar polarografiştilor.

Scanned with OKEN Scanner

deplasat către dreapta cu 0,26 V, atunci cînd s-a luat ca zero potențialul electrodului normal de hidrogen.

De aici se pot trage următoarele concluzii:

1. *Intr-o celulă cu un singur electrod polarizabil, potențialul, la care acesta se depolarizează, reprezintă în realitate diferența de potențial dintre el și electrodul nepolarizabil. El variază în funcție de natura acestuia din urmă* (ulterior se va vedea că însuși electrodul nepolarizabil poate avea diferite potențiale, în funcție de diverși

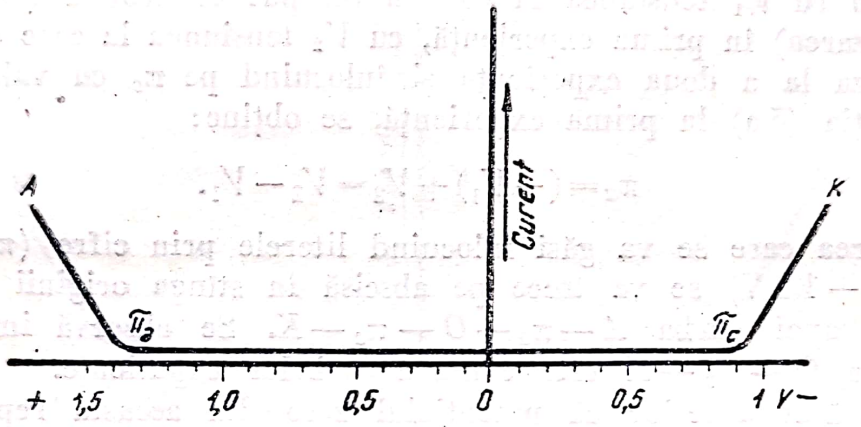


Fig. 10. Reprezentarea grafică din fig. 9, la care s-a luat ca zero potențialul electrodului normal de hidrogen

factori, față de un electrod etalon). In cazul cînd electrodul nepolarizabil este adoptat ca electrod de referință, potențialul la care se produce depolarizarea electrodului polarizabil este o caracteristică dependentă de natura chimică a ionului care produce polarizarea.

2. *Intr-o celulă cu ambii electrozi polarizabili, diferența de potențial, la care se produce depolarizarea acestora, este independentă de potențialele la care se produce depolarizarea fiecărui electrod în parte și de natura chimică a electrozilor* (dacă ei nu sînt atacați de produșii de electroliză) *ea fiind dependentă de natura chimică a electrolitului din soluție.*

Aceste concluzii sînt de o importanță fundamentală pentru polarografie, deoarece arată posibilitatea determinărilor calitative și condițiile în care sînt posibile.

Din aceste concluzii se pot vedea cele două aspecte caracteristice ale electrolizei polarografice și anume: executarea electrolizei cu tensiune variabilă și faptul că dintre cei doi electrozi ai celulei, unul trebuie să fie totdeauna polarizabil — acela la care se transformă compușii care interesează — iar celălalt nepolarizabil.

In urma observării fenomenelor expuse mai sus, s-au introdus în electrochimie următoarele noțiuni noi:

Scanned with OKEN Scanner

Potențial de depolarizare este tensiunea minimă sau diferența minimă de potențial dintre electrodul polarizabil și un electrod de referință nepolarizabil, care poate provoca depolarizarea primului electrod.

Deoarece decurgerea fenomenului, care trebuie să aibă loc la acest electrod (depunere, reducere sau oxidare) începe practic numai după depășirea acestui potențial, el mai este denumit curent: *potențial de depunere, de reducere* sau *de oxidare.*

Tensiunea de descompunere este diferența de potențial minimă sau tensiunea minimă dintre cei doi electrozi polarizabili ai unei celule electrolitice, care poate provoca depolarizarea ambilor electrozi.

*

Studiind curentul electric, Ohm a dedus una din legile ce-i poartă numele și care arată legătura dintre diferența de potențial care dă naștere unui curent electric, intensitatea acestuia și rezistența circuitului pe care îl parcurge. Ea se exprimă sub forma:

$$I = \frac{E}{R} \qquad (6)$$

în care

I este intensitatea curentului;
E — diferența de potențial;
R — rezistența circuitului.

Reprezentările grafice din fig. 7 și 8 arată însă că în cazul experiențelor de față legea lui Ohm nu se aplică deoarece pentru orice valori ale lui E cuprinse între 0 V și 1,1 V, respectiv 0 V și 2,3 V, curentul este nul.

După cunoașterea intimă a fenomenelor ce se petrec în celula electrolitică, se poate scrie legea lui Ohm sub forma:

$$I = \frac{E - P}{R} \qquad (7)$$

în care P este tensiunea de polarizare dintre electrozi, adică tensiunea pilei care se formează prin polarizarea electrozilor celulei, numită încă și forță contraelectromotrice.

Tensiunea de polarizare nu trebuie confundată cu tensiunea de descompunere. Într-adevăr, ea reprezintă diferența de potențial, care se manifestă între electrozii celulei electrolitice numai din cauză că electronii trimiși de pilă la catod nu au fost consumați, iar cei luați de la anod nu au fost înlocuiți. Cu alte cuvinte, ea este produsă activ de pilă și pasiv de celula electrolitică.

Din această cauză, tensiunea de polarizare nu poate depăși niciodată tensiunea aplicată din afară electrozilor și ea se menține, între

Scanned with OKEN Scanner

anumite limite, totdeauna egală cu aceasta. *Intre tensiunea de polarizare şi tensiunea de descompunere* (sau potenţialul de depolarizare, cînd unul dintre electrozi este nepolarizabil) *există o singură legătură şi anume: tensiunea de descompunere este valoarea maximă pe care o poate atinge tensiunea de polarizare.* Cu alte cuvinte, tensiunea de polarizare urmăreşte creşterea tensiunii aplicate numai pînă cînd aceasta atinge valoarea tensiunii de descompunere a electrolitului din soluţie şi apoi rămîne constantă la valoarea respectivă, căci din acest moment încep să se consume, respectiv să se cedeze, electroni la catod sau anod, adică apare depolarizarea.

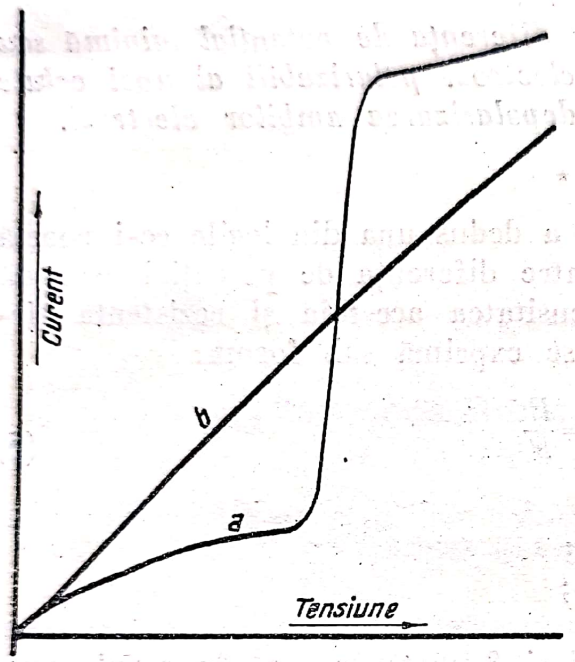


Fig. 11. Reprezentarea grafică a variaţiei curentului în funcţie de tensiune, atunci cînd aceasta se aplică unei celule electrolitice cu electrozi polarizabili (curba *a*) şi unei rezistenţe ohmice (curba *b*)

Se înţelege acum că modificarea care s-a adus legii lui Ohm nu atinge cu nimic esenţa acesteia. Intr-adevăr, pînă la atingerea tensiunii de descompunere, în celula electrolitică totul se petrece ca şi cum nu ar fi practic nici o diferenţă de potenţial între electrozi, iar după depăşirea acesteia, ca şi cum, dacă electrozii ar fi nepolarizabili, s-ar aplica între ei o diferenţă de potenţial egală cu *E—P*. Din această cauză se introduce încă o noţiune: *tensiunea efectivă, care reprezintă tocmai diferenţa E—P.*

In urma acestor specificări, aspectul curentului redat de diagramele din fig. 7, 8, 9 şi 10 este uşor de interpretat: în intervalul de tensiune 0 V — 1,1 V pentru prima experienţă şi 0 V — 2,3 V pentru a doua experienţă, prin celula electrolitică nu poate trece nici un curent, deoarece tensiunea efectivă este nulă. După depăşirea acestor valori curentul începe să treacă deoarece tensiunea efectivă capătă valori mai mari decît zero.

Ar fi normal ca acum, după ce tensiunea efectivă a început să aibă valori mai mari decît zero, curentul electric să se conducă după legea lui Ohm. Experienţa arată însă că nu este aşa. Astfel, dacă se repetă prima experienţă şi se urmăreşte atent variaţia curentului pînă la creşteri suficient de mari ale tensiunii aplicate, trecînd rezultatele într-o diagramă, se obţine aspectul din fig. 11, (curba *a*) cu totul diferit de aspectul teoretic redat în aceeaşi figură (curba *b*).

Scanned with OKEN Scanner

Analiza matematică poate explica de ce curentul nu creşte liniar ci curb. Intr-adevăr, dependenţa intensităţii curentului de tensiune este redată exact nu de legea lui Ohm modificată, ci de relaţia exponenţială:

$$i = \frac{[M^{n+}]}{k \cdot k'} \cdot e^{-\frac{EnF}{RT}} \qquad (8)$$

a cărei deducere nu poate intra deocamdată în cadrul preocupărilor de faţă, dar care explică unele particularităţi specifice curbelor polarografice curent-tensiune şi căreia i se va da mai jos o explicaţie mai puţin matematică.

O concepţie care a contribuit şi contribuie mult la neînţelegerea acestei formule, este aceea că ionii sînt atraşi către electrozi datorită forţelor de atracţie şi respingere electrostatică, ce se manifestă între ei şi electrozi. Dacă se acceptă această concepţie, ar fi logic ca intensitatea curentului să crească continuu cu creşterea tensiunii.

Necorespondenţa, între imaginea teoretică şi decurgerea practică a fenomenului, demonstrează nevalabilitatea ei. De altfel, se poate demonstra uşor că, în condiţiile de lucru obişnuite, forţele de atracţie sau respingere scad atît de repede cu distanţa dintre electrozi şi ioni, încît devin practic ineficace la distanţe mai mari de cîţiva zeci de microni.

Trebuie să se ţină seamă în primul rînd că ionii din soluţie sînt într-o continuă mişcare, cunoscută sub denumirea de agitaţie termică, datorită căreia ei se răspîndesc omogen în tot volumul ocupat de soluţie. Ca urmare a acesteia, atît anionii cît şi cationii se pot apropia normal de fiecare electrod. Forţele de atracţie sau respingere, acţionînd numai în imediata apropiere a electrozilor, creează în jurul acestora zone de influenţă, în care nu pătrund decît ionii de semn contrar cu electrodul. Grosimea acestor zone este funcţie de potenţialele electrozilor.

Se vor urmări fenomenele care se petrec în interiorul acestor zone şi în exteriorul lor, în timpul electrolizei cu tensiune crescîndă.

Se presupune, ceea ce de altfel este în foarte rare cazuri just, că un electrod al unei celule electrolitice are potenţialul zero. In acest caz, la el pot ajunge atît anionii cît şi cationii şi în jurul lui nu există nici o zonă de influenţă. Dacă potenţialul său va deveni foarte slab negativ, prin aceasta se înţelege că între el şi celălalt electrod va fi o tensiune foarte mică respectînd polaritatea, în jurul lui se va forma o zonă de influenţă de grosime minimă.

Ionii pozitivi din interiorul acestei zone vor fi atraşi rapid în apropierea nemijlocită a lui. Dacă, datorită polarizării, aceşti cationi nu sînt depuşi pe electrod şi atomizaţi, ei alcătuiesc un fel de ecran

Scanned with OKEN Scanner

electrostatic în jurul electrodului, care nu îi permite să manifeste şi o forţă de respingere asupra anionilor din restul soluţiei. Mai mult, este probabil că pe o distanţă foarte mică, ionii de semn contrar se stratifică alternativ şi concentric. Totuşi, cea mai mare parte dintre ioni pot evada din această stratificare, datorită agitaţiei termice, aşa încît ei se schimbă mereu prin difuziune.

Cu cît creşte potenţialul electrodului, cu atît creşte zona lui de influenţă, dar în afară de stratificare nu se întîmplă nimic altceva.

Din momentul cînd potenţialul electrodului a depăşit valoarea potenţialului de depolarizare, o parte din ce în ce mai mare de cationi, dintre cei atraşi, se depun pe catod şi se atomizează, aşa încît efectul de ecranare în jurul electrodului se micşorează şi — ca urmare — acţiunea de atracţie se manifestă pe o distanţă mai mare, dar în acelaşi timp, începe să se manifeste şi acţiunea de respingere asupra anionilor.

Prin aceasta, în partea exterioară a zonei de influenţă, soluţia începe să se dilueze, deoarece o parte dintre anionii ei este respinsă şi o parte dintre cationi este atrasă. Se subliniază însă că, *datorită agitaţiei termice, cationii care se găsesc în interiorul zonei pot trece în exterior şi anionii care se găsesc în exterior mai pot pătrunde în interiorul ei. Acum începe creşterea curentului de electroliză.*

Pe măsură ce potenţialul electrodului creşte, grosimea zonei de influenţă se măreşte. In acelaşi timp, un număr din ce în ce mai mare dintre cationii atraşi sînt depuşi pe catod şi atomizaţi, acţiunea de ecranare devine din ce în ce mai mică, iar soluţia din partea exterioară a zonei de influenţă se diluează din ce în ce mai mult.

In fine, numărul cationilor care evadează din interiorul zonei de influenţă şi al anionilor care pătrund în ea se micşorează şi el din ce în ce. Intensitatea curentului de electroliză creşte tot mai mult.

Aceasta fiind desfăşurarea fenomenelor, este normal să se deducă că la un anumit potenţial, nici unul dintre cationii, care difuzează din exterior în interiorul zonei de influenţă, nu va mai putea evada din ea şi că nici un anion nu va mai pătrunde în ea.

La creşterea potenţialului peste această valoare, undeva, în partea exterioară a zonei de influenţă, ia naştere o zonă de vid ionic, în care nu pot pătrunde anionii şi din care cationii sînt atraşi foarte rapid. Această zonă de vid ionic creşte şi ea pe măsura creşterii potenţialului.

Dar potenţialul la care începe să se formeze zona de vid ionic, are o importanţă cu totul deosebită, căci la acest potenţial toţi cationii care difuzează din restul soluţiei în interiorul zonei de influenţă sînt atraşi de catod şi atomizaţi şi din această cauză, curentul de electroliză atinge valoarea sa maximă.

Scanned with OKEN Scanner

De aici înainte, oricît ar creşte potenţialul electrodului, el nu va atomiza în unitatea de timp decît o cantitate constantă de ioni şi anume aceea care ajunge la el prin difuziune (fig. 12).

Pentru a simplifica expunerea se vor denumi convenţional:

— *capacitatea de atomizare a electrodului,* numărul maxim de ioni pe care îl poate atomiza teoretic electrodul în unitate de timp, datorită potenţialului său real sau teoretic;

— *viteza atomizării,* numărul real de ioni care este atomizat de electrod în unitate de timp;

— *viteza difuziunii,* numărul de ioni care difuzează din restul soluţiei în zona de influenţă a electrodului în unitatea de timp.

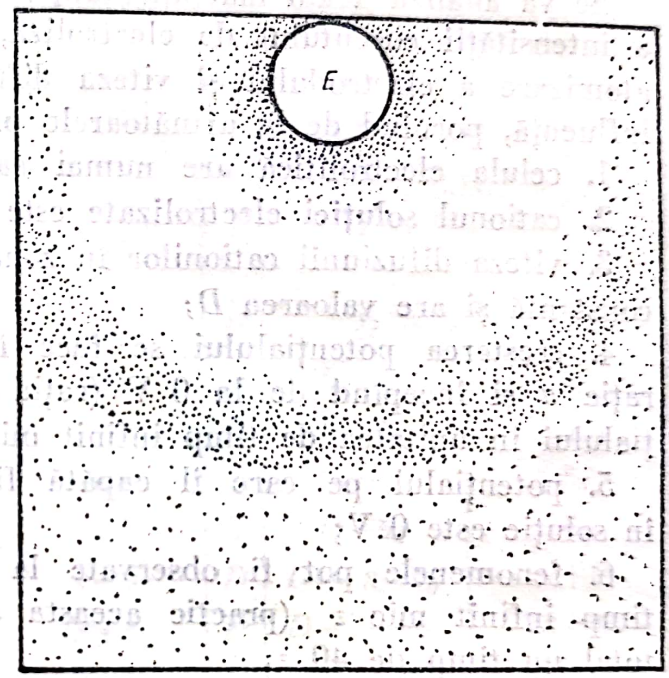


Fig. 12. Zona de influenţă a electrodului şi zona de vid ionic:
E — electrodul

Se poate spune acum *că intensitatea curentului electric care trece printr-o celulă electrolitică este funcţie de viteza atomizării, iar aceasta, la rîndul ei, este funcţie de trei factori: capacitatea de atomizare a electrozilor, care creşte cu potenţialul, viteza difuziunii, care în aceeaşi soluţie şi în aceleaşi condiţii, este constantă şi polarizarea chimică a electrodului, care depinde de potenţial şi natura chimică a depolarizantului.*

Inainte de a trece mai departe, se vor arăta pe scurt factorii de care depinde viteza difuziunii, creind astfel premizele înţelegerii posibilităţilor pe care le are polarografia de a executa determinări cantitative.

Aşa cum s-a văzut anterior, din cauza încărcării lor electrice ionii dizolvaţi în apă se hidratează. Gradul acestei hidratări, sau mai exact grosimea stratului de apă de hidratare este cu atît mai mare, cu cît raza ionului este mai mică şi cu cît încărcarea lui electrică este mai mare. (Excepţie fac numai ionii H^+ şi OH^-). Dar cu cît volumul corpusculului format de ion, împreună cu apa lui de hidratare este mai mare cu atît este mai mică mobilitatea lui, deci şi viteza difuziunii lui. *Deoarece atît raza cît şi încărcarea electrică sînt proprietăţi specifice ale ionilor, se poate spune că viteza difuziunii depinde în primul rînd de natura lor chimică.*

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, este clar *că viteza difuziunii este proporțională cu concentrația ionilor*, căci cu cît este mai mare aceasta din urmă cu atît mai mulți ioni vor avea posibilitatea de a difuza în zona de influență a electrozilor.

In fine, ultimul factor care se amintește este temperatura. Creșterea ei provoacă o creștere proporțională a vitezei difuziunii, deoarece mărește viteza de mișcare a ionilor, deci le dă mai multe posibilități de a ajunge în zona de influență a electrozilor.

Se va analiza acum mai amănunțit variația vitezei atomizării, deci a intensității curentului de electroliză, în funcție de capacitatea de atomizare a electrodului și viteza difuziunii ionilor în zona lui de influență, pornind de la următoarele premize:

1. celula electrolitică are numai catodul polarizabil;
2. cationul soluției electrolizate este monovalent;
3. viteza difuziunii cationilor în zona de influență a catodului este constantă și are valoarea D;
4. creșterea potențialului se face în progresie aritmetică, avînd rația a și începînd de la 0 V (rația a reprezintă creșterea potențialului în unitatea de timp infinit mică ε);
5. potențialul pe care îl capătă fiecare electrod la cufundarea în soluție este 0 V;
6. fenomenele pot fi observate la sfîrșitul fiecărui interval de timp infinit mic ε (practic aceasta este imposibil) și durează în total un timp de 40 ε.

Rezultatele observațiilor făcute sînt arătate în tabela 1.

In primul timp ε, pe catod ajung x electroni, care îi ridică potențialul la valoarea a și atrag în jurul lui, atomizînd, x ioni. Ionii atomizați se ionizează însă din nou și trec în soluție. Practic deci la electrod nu s-au consumat electroni, acesta este polarizat și viteza atomizării nulă.

In timpul 2ε potențialul polului negativ al pilei se dublează. Dacă potențialul electrodului ar fi zero, el ar trimite în acesta din urmă $2x$ electroni, pentru a-l aduce la același potențial $2a$. Deoarece însă pe electrod sînt deja x electroni, polul negativ al pilei nu va putea trimite în el decît x electroni. Din soluție vor fi atrași și atomizați $2x$ ioni însă aceștia se ionizează și trec din nou în soluție, lăsînd pe catod cei $2x$ electroni. Acesta rămîne în continuare polarizat și viteza atomizării este nulă.

Fenomenele se continuă identic, pînă la timpul 15ε inclusiv, catodul rămînînd continuu polarizat.

La timpul 16ε, în exemplul de față, concentrația ionilor în jurul catodului este apropiată de cea corespunzătoare tensiunii de dizolvare

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

Variația teoretică a consumului de electroni la un electrod polarizabil

Timpul	Potențialul electrodului: Teoretic	Potențialul electrodului: Real	Electroni necesari pentru atingerea potențialului	Electroni existenți pe electrod	Numărul real de electoni trimiși de pilă	Numărul electronilor consumați	Viteza difuziunii	Numărul cationilor ieșiți din zona de influență	Viteza atomizării (numărul cationilor atomizați)
0	0	0	0	0	0	0	D	D	0
	a	a	x	0	x	0	D	D	0
2	$2a$	$2a$	$2x$	x	x	0	D	D	0
3	$3a$	$3a$	$3x$	$2x$	x	0	D	D	0
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
15	$15a$	$15a$	$15x$	$14x$	x	0	D	D	0
16	$16a$	$16a$	$16x$	$15x$	$x+\delta_1$	δ_1	D	$D-\delta_1$	δ_1
17	$17a$	$17a$	$17x$	$16x$	$x+\delta_2$	δ_2	D	$D-\delta_2$	δ_2
18	$18a$	$18a$	$18x$	$17x$	$x+\delta_3$	δ_3	D	$D-\delta_3$	δ_3
19	$19a$	$19a$	$19x$	$18x$	$x+\delta_4$	δ_4	D	$D-\delta_4$	δ_4
20	$20a$	$19a$	$19x$	$19x$	$x+\delta_5$	$x+\delta_5$	D	$D-x-\delta_5$	$x+\delta_5$
21	$21a$	$19a$	$19x$	$19x$	$2x+\delta_6$	$2x+\delta_6$	D	$D-2x-\delta_6$	$2x+\delta_6$
22	$22a$	$19a$	$19x$	$19x$	$3x+\delta_7$	$3x+\delta_7$	D	$D-3x-\delta_7$	$3x+\delta_7$
23	$23a$	$19a$	$19x$	$19x$	$4x+D-\delta_6$	$4x+D-\delta_6$	D	δ_6-4x	$4x+D-\delta_6$
24	$24a$	$19a$	$19x$	$19x$	$5x+D-\delta_5$	$5x+D-\delta_5$	D	δ_5-5x	$5x+D-\delta_5$
25	$25a$	$19a$	$19x$	$19x$	$6x+D-\delta_4$	$6x+D-\delta_4$	D	δ_4-6x	$6x+D-\delta_4$
26	$26a$	$19a$	$19x$	$19x$	$7x+D-\delta_3$	$7x+D-\delta_3$	D	δ_3-7x	$7x+D-\delta_3$
27	$27a$	$19a$	$19x$	$19x$	$8x+D-\delta_2$	$8x+D-\delta_2$	D	δ_2-8x	$8x+D-\delta_2$
28	$28a$	$19a$	$19x$	$19x$	$9x+D-\delta_1$	$9x+D-\delta_1$	D	δ_1-9x	$9x+D-\delta_1$
29	$29a$	$19a$	$19x$	$19x$	$10x+D$	D	D	0	D
30	$30a$	$30a$	$30x$	$29x$	$x+D$	D	D	0	D
31	$31a$	$31a$	$31x$	$30x$	$x+D$	D	D	0	D
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
39	$39a$	$39a$	$39x$	$38x$	$x+D$	D	D	0	D
40	$40a$	$40a$	$40x$	$39x$	$x+D$	D	D	0	D

Scanned with OKEN Scanner

a metalului ai cărui cationi se află în soluţie şi din această cauză, o parte foarte mică — δ_1 — din ionii depuşi pe catod şi atomizaţi nu se mai ionizează. Electrodul începe acum să se acopere practic cu atomii metalului depus. In zona de influenţă a electrodului intră prin difuziune D ioni şi din ea ies mai puţini $(D - \delta_1)$, pentru că o parte dintre ei s-au depus.

In timpii următori, fracţiunea δ de ioni, care rămîn atomizaţi, este din ce în ce mai mare $(\delta_2 < \delta_3 < \delta_4 \ldots)$, viteza de atomizare începe să crească şi o dată cu ea, intensitatea curentului de electroliză.

Incepînd încă de la timpul 16 ε, pentru ca potenţialul catodului să crească cu valoarea a polul negativ al pilei trebuie să-i trimită un număr tot mai mare de electroni $(x + \delta_1,\ x + \delta_2,\ x + \delta_3$ etc.) pentru a putea compensa şi blocarea acestora de către ionii care se depun şi se atomizează din ce în ce mai intens. Viteza atomizării şi intensitatea curentului de electroliză cresc.

La timpul 19 ε catodul este complet acoperit cu metalul ai cărui ioni se află în soluţie şi o creştere cît de mică a potenţialului îl face practic depolarizat. In acest moment electrodul se comportă ca şi cum ar fi făcut din metalul ai cărui ioni se află în soluţie. Concentraţia ionilor în stratul de soluţie din apropierea lui nemijlocită este cea corespunzătoare tensiunii lui de dizolvare şi concentraţiile dublei reacţii reversibile atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare sînt cele de echilibru. (Este vorba de atomii superficiali ai electrodului, ionii superficiali de pe metal, electronii corespunzători lor şi ionii dizolvaţi la nivelul zonei de contact metal-lichid).

In conformitate cu cele spuse anterior, orice variaţie a concentraţiei unuia din componenţi duce la o deplasare a echilibrelor în sensul necesar pentru reducerea concentraţiei la valoarea normală.

In condiţiile ei de existenţă, reacţia:

$$\begin{array}{c} M \rightleftharpoons M_m^+ + e \\ \downarrow\uparrow \\ M_s^+ \end{array}$$

prezintă însă unele particularităţi de importanţă maximă, asupra cărora trebuie neapărat să se insiste, pentru că numai ele pot duce la înţelegerea deplină a fenomenelor electrodice.

Trei dintre componenţii ei — şi anume faza atomică (M), faza ionilor dizolvaţi (M_s^+) şi electronii — au *rezerve* care nu intră în sistem decît la nevoie sau, invers, pot fi scoase din sistem la nevoie.

Din faza atomică, în sistem nu intră decît stratul superficial al metalului (faza activă), restul constituind *rezerva* (faza pasivă). Atunci

Scanned with OKEN Scanner

cînd *concentraţia* fazei active se micşorează, de exemplu prin ionizare şi dizolvare, stratul imediat interior din faza pasivă devine fază activă, iar atunci cînd *concentraţia* ei se măreşte, stratul interior se transformă în fază pasivă, ceea ce asigură automat constanţa *concentraţiei* ei. Pentru ionii dizolvaţi, faza activă o constituie cei din imediata apropiere a metalului, din zona de influenţă, iar faza pasivă, cei din restul soluţiei, în măsura în care ei pot intra sau ieşi din zona de influenţă. Pentru electroni, faza activă este constituită din electronii care se găsesc pe electrod şi cea pasivă din electronii care se găsesc la polul negativ al sursei exterioare de curent.

Datorită acestor particularităţi, oricum s-ar deplasa echilibrele dublei reacţii atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare, concentraţiile fazelor active au tendinţa de a rămîne constante. Realizarea acestei constanţe este în funcţie de existenţa unor cantităţi suficiente din fazele pasive, de viteza cu care ele pot fi transformate în faze active, şi de viteza cu care fazele active pot fi transformate în faze pasive.

Revenind la analiza începută, se observă că tot ceea ce se petrece pînă la timpul 19 ε reprezintă o succesiune de fenomene, care au ca rezultat realizarea concentraţiilor de echilibru ale dublei reacţii de mai sus, în condiţiile experimentării. De aici înainte încep o serie de fenomene de importanţă maximă, a cărei dezvoltare este dirijată de dubla reacţie reversibilă prin deplasarea echilibrelor ei şi crearea sau transformarea fazelor pasive.

In virtutea condiţiilor experimentării, potenţialul electrodului polarizabil tinde să crească continuu, din cauza creşterii continue a tensiunii sursei exterioare de curent. Dacă aceasta era posibil pînă la timpul 19 ε, cînd concentraţiile de echilibru nu erau realizate, deci nici potenţialul de echilibru nu era atins, la timpul 19 ε se realizează toate aceste concentraţii, inclusiv a electronilor, care dau catodului potenţialul de echilibru 19 *a*. De aici înainte — de exemplu la timpul 20 ε orice creştere a potenţialului, provocată de creşterea tensiunii sursei exterioare de curent, deplasează echilibrele dublei reacţii către stînga, adică, ionii dizolvaţi din imediata apropiere a electrodului trec pe metal, iar aici reacţionează cu excesul de electroni dînd atomi. Faza pasivă a ionilor din soluţie are posibilitatea de a compensa micşorarea concentraţiei fazei active a ionilor dizolvaţi, deoarece numărul ionilor care s-au depus este mai mic decît numărul ionilor care difuzează în zona de influenţă. Prin aceasta, concentraţia de echilibru a ionilor dizolvaţi din apropierea electrodului se menţine constantă.

Pe electrod au trecut însă atîţia ioni cît sînt necesari şi suficienţi pentru a bloca toţi electronii în exces, care dădeau acestuia un po-

Scanned with OKEN Scanner

cînd *concentrația* fazei active se micșorează, de exemplu prin ionizare și dizolvare, stratul imediat interior din faza pasivă devine fază activă, iar atunci cînd *concentrația* ei se mărește, stratul interior se transformă în fază pasivă, ceea ce asigură automat constanța *concentrației* ei. Pentru ionii dizolvați, faza activă o constituie cei din imediata apropiere a metalului, din zona de influență, iar faza pasivă, cei din restul soluției, în măsura în care ei pot intra sau ieși din zona de influență. Pentru electroni, faza activă este constituită din electronii care se găsesc pe electrod și cea pasivă din electronii care se găsesc la polul negativ al sursei exterioare de curent.

Datorită acestor particularități, oricum s-ar deplasa echilibrele dublei reacții atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare, concentrațiile fazelor active au tendința de a rămîne constante. Realizarea acestei constanțe este în funcție de existența unor cantități suficiente din fazele pasive, de viteza cu care ele pot fi transformate în faze active, și de viteza cu care fazele active pot fi transformate în faze pasive.

Revenind la analiza începută, se observă că tot ceea ce se petrece pînă la timpul 19 ε reprezintă o succesiune de fenomene, care au ca rezultat realizarea concentrațiilor de echilibru ale dublei reacții de mai sus, în condițiile experimentării. De aici înainte încep o serie de fenomene de importanță maximă, a cărei dezvoltare este dirijată de dubla reacție reversibilă prin deplasarea echilibrelor ei și crearea sau transformarea fazelor pasive.

In virtutea condițiilor experimentării, potențialul electrodului polarizabil tinde să crească continuu, din cauza creșterii continue a tensiunii sursei exterioare de curent. Dacă aceasta era posibil pînă la timpul 19 ε, cînd concentrațiile de echilibru nu erau realizate, deci nici potențialul de echilibru nu era atins, la timpul 19 ε se realizează toate aceste concentrații, inclusiv a electronilor, care dau catodului potențialul de echilibru 19 *a*. De aici înainte — de exemplu la timpul 20 ε orice creștere a potențialului, provocată de creșterea tensiunii sursei exterioare de curent, deplasează echilibrele dublei reacții către stînga, adică, ionii dizolvați din imediata apropiere a electrodului trec pe metal, iar aici reacționează cu excesul de electroni dînd atomi. Faza pasivă a ionilor din soluție are posibilitatea de a compensa micșorarea concentrației fazei active a ionilor dizolvați, deoarece numărul ionilor care s-au depus este mai mic decît numărul ionilor care difuzează în zona de influență. Prin aceasta, concentrația de echilibru a ionilor dizolvați din apropierea electrodului se menține constantă.

Pe electrod au trecut însă atîția ioni cît sînt necesari și suficienți pentru a bloca toți electronii în exces, care dădeau acestuia un po-

Scanned with OKEN Scanner

tenţial mai mare decît cel de echilibru şi, ca urmare, potenţialul acestuia rămîne la valoarea anterioară 19 *a* deşi normal el trebuia să aibă valoarea 20 *a*.

Atomii în exces, care s-au format din unirea ionilor depuşi cu electronii în exces, se depun peste atomii deja existenţi şi provoacă trecerea în faza pasivă a unui număr egal din atomii anteriori ai fazei active.

In felul acesta se restabilesc concentraţiile de echilibru ale componenţilor sistemului.

După ce s-a văzut mecanismul prin care reversibilitatea dublei reacţii atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare reuşeşte să menţină invariabile concentraţiile reactanţilor, se vor arăta şi urmările practice.

In mod normal, la timpul 20 ε, polul negativ al sursei exterioare de curent va trimite în catod $x+\delta_5$ electroni. Spre deosebire însă de modul cum au decurs fenomenele pînă acum, din soluţie se vor depune şi atomiza definitiv $x+\delta_5$ ioni, consumînd toţi electronii nou veniţi şi ca urmare potenţialul electrodului va rămîne tot 19 *a*. Viteza de atomizare şi deci intensitatea curentului de electroliză începe să crească rapid.

La timpul 21 ε polul negativ al sursei de curent va trimite în catod $2x+\delta_6$ electroni, pentru a acoperi consumul şi pentru a ridica potenţialul acestuia la 21 *a*. Prin deplasarea spre stînga a echilibrelor dublei reacţii reversibile atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare vor trece însă pe catod $2x+\delta_6$ ioni, aceştia se vor atomiza cu cei $2x+\delta_6$ electroni în exces şi potenţialul catodului va rămîne tot 19 *a*.

Fenomenele vor decurge mai departe identic, producînd creşterea rapidă a vitezei atomizării şi curentului de electroliză.

Fără a insista asupra motivării teoretice ci numai pe baza aspectului simetric al reprezentării grafice a fenomenelor, obţinut experimental, se va arăta că numărul ionilor atomizaţi în fiecare timp ε datorită potenţialului teoretic al electrodului creşte rapid, pînă cînd concentraţia ionilor în zona de diluţie ajunge la jumătate din valoarea concentraţiei ionilor în restul soluţiei (exclusiv zonele de influenţă ale electrozilor) şi apoi din ce în ce mai încet, încît în analiza noastră variaţia lui poate fi redată aproximativ prin şirul de valori $\delta_1, \delta_2, \cdots \delta_7, D-\delta_6, D-\delta_5 \cdots D-\delta_2, D-\delta_1, D$, în care s-a neglijat x şi multiplii lui, deoarece valorile lor sînt extrem de mici faţă de celelalte.

De la timpul 19 ε pînă la timpul 29 ε potenţialul real al electrodului rămîne continuu la valoarea 19 *a*, capacitatea de atomizare îşi continuă creşterea în mod normal, menţinîndu-se însă sub valoarea vitezei difuziunii; viteza atomizării şi curentul de electroliză cresc. In jurul electrodului apare zona de diluţie şi ea se diluează din ce în ce mai mult.

Scanned with OKEN Scanner

La timpul 29 ε capacitatea de atomizare şi viteza atomizării ating valori egale între ele şi egale cu viteza difuziunii, adică D.

In acest moment toţi ionii, care difuzează în interiorul zonei de influenţă, sînt depuşi pe catod şi atomizaţi, nici unul nemai putînd ieşi din ea. Viteza mobilizării ionilor fazei pasive a atins valoarea sa maximă.

La timpul 29 ε electrodul primeşte de la polul negativ al sursei de curent 10 $x+D$ electroni. Pentru restabilirea echilibrelor dublei reacţii reversibile, faza ionică activă nu poate depune pe electrod decît D ioni, pentru că numai atîţia pot fi mobilizaţi în timp util din faza pasivă. Din această cauză cei 10 x electroni rămîn neconsumaţi şi fac ca potenţialul electrodului să crească brusc de la 10 a la 29 a, adică la valoarea teoretică.

In interiorul zonei de diluţie apare zona de vid ionic.

Dacă fenomenele ar decurge mai departe ca cele anterioare, la timpul 30 ε polul negativ al sursei de curent ar trebui să trimită în electrod 11 $x+D$ electroni, pentru a compensa consumul şi a-i ridica potenţialul la 30 a. Deoarece însă electrodul are acum rămaşi din fenomenele anterioare 29 x electroni, care-i dau potenţialul 29 a, el nu mai primeşte decît $x+D$ electroni, suficienţi pentru a compensa consumul şi a ridica potenţialul la 30 a.

La timpul 31 ε şi la timpii următori, catodul va primi constant numai $x+D$ electroni, din cauzele arătate mai sus, iar dintre aceştia se vor consuma în fiecare timp cîte D electroni, prin blocarea lor de către D ioni, excesul de x electroni neconsumaţi avînd ca efect ridicarea potenţialului electrodului în ritmul normal.

Se poate observa uşor că, dacă la potenţialul 29 a capacitatea de atomizare a electrodului este egală cu D, la potenţiale mai mari — 30 a, 31 a, 32 a etc., — ea trebuie să fie mai mare, respectiv $D+x$, $D+2x$, $D+3x$ etc. Cu toate acestea numărul ionilor atomizaţi, adică viteza atomizării, rămîne la valoarea constantă D, pentru că numai atîţia ioni pot pătrunde prin difuziune în zona de influenţă a electrodului, în fiecare unitate de timp ε. Din cauza limitării consumului electrodul nu primeşte de la polul negativ al pilei decît $x+D$ electroni în fiecare unitate de timp ε, deşi acesta i-ar putea trimite mai mulţi.

In fond, toate aceste fenomene se petrec datorită faptului că viteza de transformare a fazei pasive a ionilor dizolvaţi în fază activă este limitată, condiţionată fiind de viteza difuziunii. Intensitatea curentului a devenit şi ea constantă din aceeaşi cauză.

In rezumat, *intensitatea curentului care străbate o celulă electrolitică cu un singur electrod polarizabil, sub acţiunea unei tensiuni care creşte uniform este condiţionată de polarizarea chimică a electrodului şi de capacitatea de atomizare a acestuia, atît timp cît ea*

Scanned with OKEN Scanner

este mai mică decît viteza de difuziune, iar apoi ea este condiționată numai de viteza difuziunii.

Curentul practic constant, a cărui intensitate este în cazul de față $x + D$ electroni în unitate de timp ε, a fost numit curent de difuziune, pentru a se sublinia că el este condiționat numai de viteza de difuziune a ionilor.

In ultimă analiză, valoarea constantă la care rămîne intensitatea curentului de electroliză după depășirea unei anumite tensiuni se datorește apariției unui exces de electroni liberi pe catod. Din cele arătate anterior se știe însă că un catod pe care există un exces de electroni liberi este polarizat, deci valoarea constantă a intensității curentului de electroliză se datorește unei noi polarizări a electrodului.

Această polarizare spre deosebire de cea chimică, *se numește polarizare fizică*, deoarece ea depinde de un fenomen fizic: difuziunea. Ea mai este cunoscută și sub numele de polarizare de concentrație, termen care este însă mai puțin just, în realitate fiind vorba de o polarizare prin diluare.

Sintetizînd, se constată că *în cursul unei electrolize cu un electrod polarizabil, același ion polarizează chimic electrodul la tensiuni mici, apoi îl depolarizează, la tensiuni mai mari, și în fine, îl polarizează din nou, fizic, la tensiuni și mai mari.*

Curentul care străbate circuitul exterior al celulei electrolitice în tot timpul cît electrodul este polarizat chimic și care se datorește numai ridicării potențialului acestuia, în exemplul dat are valoarea *x, a fost numit curent rezidual.* In determinările obișnuite el nu are importanță practică și poate fi neglijat, deoarece este extrem de mic; la microdeterminări trebuie însă luat în considerație. Asupra lui se va reveni într-unul din capitolele următoare.

§ 7. Polarizarea fizico-chimică

Din cele expuse pînă acum s-a văzut că pentru a împiedica polarizarea chimică a electrozilor este necesar să fie împiedicată acoperirea lor cu produșii rezultați din electroliză, ceea ce se realizează prin înconjurarea electrozilor cu substanțe care pot reacționa cu produșii electrolizei.

Cercetarea atentă a desfășurării fenomenului de polarizare chimică poate arăta încă o posibilitate de a împiedica polarizarea, în așa fel, încît, din cei doi electrozi ai celulei să rămînă polarizabil numai unul, anodul sau catodul, după dorință.

Un electrod este polarizat atunci cînd suprafața lui se acoperă cu produsul electrolizei și polarizarea este maximă, atunci cînd acoperirea a devenit totală. Cu alte cuvinte, cu cît un electrod este mai

Scanned with OKEN Scanner

puţin acoperit de produşii electrolizei, cu atît el va fi mai puţin polarizat.

Se va urmări acum ce se întîmplă atunci cînd suprafaţa unuia dintre electrozi, de exemplu, a catodului, este foarte mică faţă de a anodului; se presupune că raportul suprafeţelor este 1:100.

Una din legile electrolizei arată că produşii, care iau naştere la cei doi poli ai celulei electrolitice, sînt totdeauna în cantităţi echivalente. In acest caz, atunci cînd electrodul mic s-a acoperit complet, din suprafaţa electrodului mare s-a acoperit numai o sutime. Din această cauză, electrodul mic este complet polarizat, iar cel mare este atît de puţin polarizat, încît poate fi socotit practic nepolarizat şi ca urmare, intensitatea curentului de electroliză va fi condiţionată numai de suprafaţa şi polarizarea electrodului mic.

Iată deci că, dimensionînd just electrozii, se poate face unul polarizabil şi celălalt nepolarizabil. Această posibilitate este folosită în polarografie şi deoarece polarizarea electrodului care interesează se face şi prin dimensionare fizică, aceasta va fi numită polarizare fizico-chimică.

Trebuie să se sublinieze aici că prin acest procedeu nu se poate provoca polarizarea unui electrod care este chimic nepolarizabil, ci se poate împiedica sau micşora numai polarizarea unui electrod care este chimic polarizabil.

§ 8. Condiţiile electrolizei polarografice

După studierea acestor fenomene se pot trage următoarele concluzii:

1. dacă se poate lucra totdeauna cu un singur electrod polarizabil, rezultatele obţinute se vor referi numai la componenţii, care se transformă la acel electrod, nefiind influenţate cu nimic de existenţa în soluţia analizată a componenţilor care se transformă la celălalt electrod;

2. dacă se poate determina potenţialul, la care se produce depolarizarea electrodului, atunci se poate cunoaşte calitatea componentului respectiv al soluţiei, deoarece acest potenţial este în funcţie de natura chimică a substanţei care a produs depolarizarea în condiţiile date;

3. dacă se poate face ca intensitatea curentului de difuziune să fie determinată numai de concentraţia componentului care este analizat, măsurînd intensitatea se poate determina concentraţia, deci se poate face determinarea sa cantitativă.

Cu alte cuvinte, realizînd condiţiile de mai sus, se poate face identificarea şi dozarea unora din componenţii soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

Dar studiul făcut arată şi cum se pot realiza aceste condiţii şi anume, executînd electroliza soluţiei de analizat în modul următor:

1. cu un electrod mic şi unul mare, pentru a putea observa fenomenele de polarizare şi depolarizare, pe care le produc o parte din componenţii soluţiei, de exemplu aceea care este transformată la catod;

2. cu tensiune variabilă şi anume cu tensiune care creşte sau descreşte uniform, pentru a putea urmări şi localiza polarizările chimice, depolarizările şi polarizările fizice, care au loc la electrodul polarizabil;

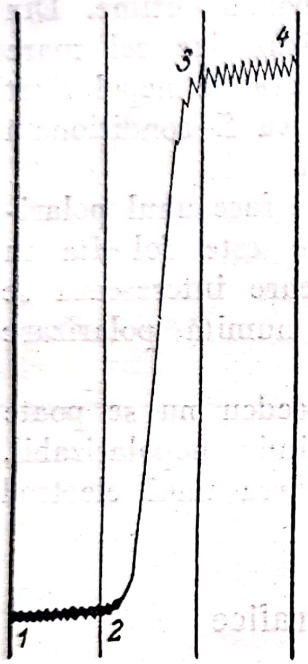


Fig. 13. Treapta polarografică:
1—2 — platforma inferioară;
2—3 — porţiunea ascendentă;
3—4 — platforma superioară

3. la temperatură constantă şi, în general, în anumite condiţii de mediu, asupra cărora se va reveni pe larg în cele ce urmează.

Trecînd pe o diagramă rezultatele observaţiilor se obţin curbe similare celei din fig. 11 curba *a*, care se numesc *trepte polarografice*. In literatura noastră tehnică se folosesc pentru aceste curbe mai multe denumiri, adoptate prin traducere din literatura străină, ca: undă polarografică, palier, salt de potenţial etc. Acestea nu pot fi considerate ca cele mai juste, deoarece unda este sinusoidală, palierul se referă în general numai la o porţiune a curbei, iar saltul de potenţial se produce numai în momentul cînd s-a atins valoarea curentului de difuziune, deci reprezintă şi el numai o parte din fenomenele care dau curbei aspectul specific; pe de altă parte, pe polarogramă, potenţialul este socotit ca o mărime care creşte constant, din cauza creşterii constante a diferenţei de potenţial aplicată electrozilor şi aceasta poate da naştere la confuzii şi interpretări greşite.

De aceea se va adopta denumirea de treaptă care este mai reprezentativă şi mai sugestivă.

In general, la o treaptă polarografică se deosebesc: platforma inferioară (*1—2* fig. 13), platforma superioară (*3—4*) şi porţiunea ascendentă (*2—3*).

CAPITOLUL III

FENOMENE ELECTRODICE

§ 9. Reacţiile de oxidare-reducere

Studiindu-se cinetica reacţiilor de oxidare şi reducere s-a stabilit că ambele se pot rezuma în ultimă analiză la un schimb de electroni. S-a stabilit de asemenea că nu există reacţii individuale de oxidare sau reducere, ci totdeauna acestea au loc concomitent, deoarece dacă una din substanţele care intră în reacţie funcţionează ca oxidant, cealaltă trebuie să funcţioneze neapărat ca reducător. De aceea este corect a se vorbi de reacţie de oxidare-reducere şi nu de fiecare în parte.

In clarificarea mecanismului de oxidare-reducere, electrochimia a jucat rolul cel mai important şi ea a putut demonstra că un corp este oxidant atunci cînd poate capta electroni şi reducător, atunci cînd poate ceda electroni. Intr-o reacţie de oxidare-reducere, oxidantul va capta deci electroni de la reducător.

Se poate deduce uşor că, în general, compuşii rezultaţi din reacţie vor constitui tot un sistem oxido-reducător (sistem redox) căci oxidantul, prin captare de electroni, a devenit acum un corp care îi poate ceda, deci reducător, iar reducătorul iniţial s-a transformat într-un oxidant.

Din acest punct de vedere, sistemele redox sînt deci reversibile şi de aceea, într-un astfel de sistem vor trebui să existe cei patru componenţi, adică: dacă în reacţie intră doi corpi, ei trebuie să existe fiecare atît sub formă oxidată cît şi redusă, cei patru constituenţi ai sistemului fiind între ei într-un echilibru dinamic. Este deci normal ca sistemelor redox să li se aplice legea acţiunii maselor.

Se poate constata de la început că anodul celulei electrolitice are totdeauna tendinţa de a capta electroni, iar catodul de a-i ceda. De aceea se poate trage concluzia că în fenomenele electrochimice anodul este un oxidant fizic, iar catodul un reducător fizic. Fenomenele care se petrec la aceşti electrozi vor căpăta denumirea de oxidări, respectiv reduceri, pentru a sublinia două aspecte caracteristice şi anume

că electrodul acţionează ca oxidant, respectiv reducător şi că ceea ce se urmăreşte în special este ca deplasarea echilibrelor dinamice ale reacţiilor să se facă în sensul favorizării acestei acţiuni. Se poate vorbi deci despre aspectele parţiale de oxidare sau reducere, numai din acest punct de vedere.

§ 10. Fenomene catodice

Reducerile catodice ocupă primul loc între fenomenele de electrod, ele fiind cele mai frecvente şi mai des utilizate în polarografie.

Acţiunea reducătoare a catodului se datoreşte excesului de electroni liberi, adică potenţialului său negativ. Cunoscînd mecanismul depunerii electrolitice a metalelor şi legea lui Coulomb, se poate trage concluzia că la potenţialele cele mai mici ale catodului ar trebui să se depună cationii metalelor cu greutăţile atomice cele mai mici. Intr-adevăr, aceştia au un număr de ordine mic, deci electroni planetari mai puţini. Deoarece saturarea orbitelor cu electroni se face dinspre nucleu către periferie, electronii de valenţă se vor afla pe orbite cu rază mai mică la atomii mai uşori şi deci forţa de atracţie dintre ei şi nucleu va fi mai mare (legea lui Coulomb). De aceea echilibrul reacţiei atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare trebuie să fie deplasat spre stînga la metalele cu greutate atomică mică şi spre dreapta la metalele cu greutate atomică mare.

Această deducţie este de altfel verificată, prin determinarea energiei de ionizare (energia necesară pentru extragerea electronilor de valenţă) care este de 5,4 eV pentru litiu, 5,1 eV pentru sodiu şi 4,3 eV pentru potasiu. In această situaţie, pentru a depune ionii de litiu ar trebui ca la catod să existe un exces de electroni, deci un potenţial negativ, mai mic decît cel necesar pentru a depune, de exemplu, ioni de argint. Experienţa arată însă că realitatea este inversă şi anume, ionii de argint se depun la un potenţial catodic cu mult mai mic decît ionii de litiu.

Pe de altă parte, tot în conformitate cu legea lui Coulomb, ar trebui ca ionii cu electrovalenţă mai mare să se depună mai uşor decît cei cu electrovalenţă mai mică. Experienţa arată de asemenea că realitatea este şi în acest caz inversă.

Aceste deducţii care par în completă contradicţie cu realitatea, sînt într-adevăr greşite, deoarece interpretările sînt unilaterale.

Din cele expuse anterior s-a văzut că ionii care trec în soluţie nu rămîn ca atare, ci se hidratează. Deoarece hidratarea se datoreşte atracţiei dintre ioni şi moleculele polare de apă, se poate trage concluzia că, în conformitate cu legea lui Coulomb, ionii cu rază mică (ai elementelor cu greutate atomică mică), vor exercita asupra moleculelor de apă o forţă de atracţie mult mai mare decît ionii cu rază

Scanned with OKEN Scanner

mare, deci se vor hidrata mai mult. Pe de altă parte, din cauza atracţiei puternice, moleculele apei de hidratare se vor deforma, mărindu-şi lungimea dipolului, adică devenind mai polare decît sînt în mod normal, şi prin aceasta exercită şi ele forţe de atracţie asupra celorlalte molecule de apă, hidratîndu-se şi ele, dacă se poate spune aşa, şi mărind astfel grosimea stratului apei de hidratare.

In aceeaşi situaţie sînt şi ionii tri- sau bivalenţi faţă de cei monovalenţi.

La ionii cu rază mare, acţiunea electrostatică asupra moleculelor de apă este slabă şi din această cauză ei sînt puţin hidrataţi.

Datorită acestor particularităţi ale hidratării şi faptului că ionii formează cu apa de hidratare particule unitare, razele reale ale ionilor hidrataţi ai metalelor alcaline sînt mai mari decît razele ionilor hidrataţi ai metalelor grele. Din această cauză ei sînt mai izolaţi din punct de vedere electric şi, ca urmare, se depun la potenţiale mai negative decît ultimii.

Pentru exemplificare sînt date în tabela 2 greutăţile atomice, potenţialele de depolarizare,[1] (faţă de electrodul normal cu calomel), numărul aproximativ al moleculelor de apă care hidratează ionii respectivi şi energia de ionizare[2] pentru cîţiva ioni.

Tabela 2

Variaţia potenţialului de depolarizare, a apei de hidratare şi a energiei de ionizare la ionii Li^+, Na^+ şi K^+

Nr. crt.	Ionul	Greutatea atomică	Potenţialul de depolarizare	Numărul moleculelor de apă care hidratează un ion	Energia de ionizare
1	Li^+	6,94	—2,31 V	150	5,39 eV
2	Na^+	22,997	—2,15 V	70	5,14 eV
3	K^+	39,096	—2,17 V	20	4,34 eV

După aceste consideraţii generale, se poate trece la studierea diferitelor tipuri de reduceri, care au loc la catod.

Depunerea catodică a cationilor. Mecanismul depunerii catodice a cationilor decurge în general după cum s-a arătat în capitolul II şi are ca efect transformarea directă a ionilor în atomi, care rămîn fixaţi pe picătura de mercur sub formă de amalgam şi apoi trec în stratul de mercur anodic o dată cu aceasta.

[1] v. Prof. J. Heyrovsky, Practica polarografiei, traducere din limba germană, Bucureşti, I.D.T.

[2] v. V. A. Chireev, Curs de chimie fizică, traducere din limba rusă, Bucureşti, Editura Tehnică, 1954.

Scanned with OKEN Scanner

Intrucît acest mecanism a fost expus anterior, nu se va mai stărui asupra lui.

Reducerea catodică a cationilor. Ionii metalelor care pot avea mai multe valenţe se comportă de obicei deosebit de ceilalţi, în funcţie de valenţa şi compoziţia chimică a soluţiei în care se găsesc.

Inainte de a trece la studierea acestor comportări, trebuie să se arate de ce un ion poate avea mai multe valenţe, căci din cele expuse anterior nu se deduce această posibilitate, ci, din contră, se trage concluzia că fiecare ion nu are decît o singură valenţă.

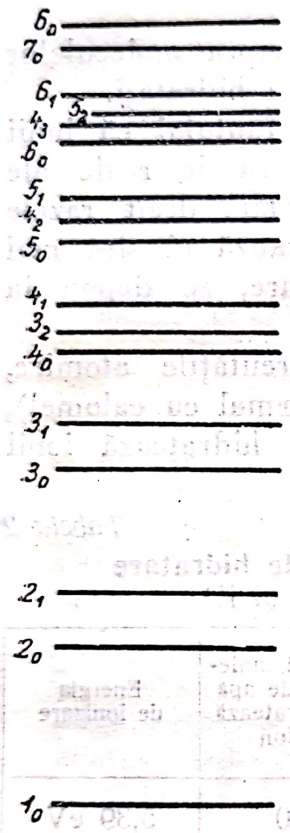


Fig. 14. Nivelurile de energie ale electronilor

S-a arătat în introducere că electronii se aşază în jurul nucleului pe anumite straturi de orbite, care se saturează cu 2, 8, 8, ... electroni, după regula expusă anterior valabilă numai pentru elementele cu numerele de ordine de la 1 la 20. Aceste straturi de orbite sînt caracterizate prin energia electronilor şi ea creşte dinspre nucleu către exterior.

Cercetările întreprinse pentru cunoaşterea structurii materiei au dovedit însă că straturile de orbite nu au nivele de energie unice, ci fiecare are un anumit număr de substraturi, fiecare substrat avînd nivelul lui de energie. Astfel stratul K are un singur nivel 1_0, stratul L are nivelele de energie 2_0 şi 2_1, stratul M are nivelele 3_0, 3_1 şi 3_2, stratul N are nivelele 4_0, 4_1, 4_2 şi 4_3, ş.a.m.d. (fig. 14).

Faţă de această situaţie, regula de aşezare a electronilor se modifică astfel: un electron se aşază totdeauna pe aceea dintre orbitele libere, care este caracterizată prin cel mai mic nivel energetic.

Trebuie să se arate că, începînd de la stratul M şi pînă la stratul Q, nivelul de energie maxim al unui strat este mai mare decît nivelul de energie minim al stratului imediat următor şi din această cauză, după începerea completării unui strat exterior se poate trece la completarea stratului imediat interior. Astfel, electronul diferenţial, adică acela pe care atomul unui element îl are în plus faţă de atomul elementului cu număr de ordin imediat mai mic, al elementului 19 (potasiu) se aşază în stratul N la nivelul energetic 4_0, electronul diferenţial al elementului 20 (calciu) în acelaşi strat şi la acelaşi nivel, iar la elementele cu numerele de ordine 21 (scandiu), 22 (titan) şi 23 (vanadiu), electronul diferenţial se aşază în stratul M la nivelul 3_2.

La formarea ionilor elementelor la care sînt în curs de completare două straturi de orbite, electronii pot fi cedaţi de pe ambele, şi din această cauză se ajunge la polivalenţă. Astfel, atomul de fier are pe stratul N la nivelul 4_0 doi electroni şi pe stratul M, la nivelul 3_1, şase electroni. Dintre aceştia el poate ceda practic doi sau trei electroni, în funcţie de capacitatea de acceptare a electronilor atomilor cu care reacţionează. Studiind ionizarea atomului de fier din punct de vedere electrovalent se va vedea că cedarea primilor doi electroni se face mai uşor decît cedarea celui de al treilea din următoarele cauze:

1. la a treia cedare nucleul are deja două sarcini pozitive necompensate şi de aceea forţa cu care este menţinut în ionul bivalent electronul care poate fi cedat este mai mare decît forţele care menţineau electronii în atomul de fier;

2. electronul al treilea se află foarte probabil la un nivel inferior de energie, deci este atras mai puternic decît ceilalţi doi.

In conformitate cu legea lui Coulomb, forţa cu care ionul trivalent va atrage un electron este de 1,5 ori mai mare decît cea cu care ionul bivalent va atrage un electron şi din această cauză se deduce că trecerea de la ionul trivalent la cel bivalent se va face la un potenţial mai mic decît trecerea celui bivalent la atom.

Pe de altă parte, ionul bivalent este mult mai stabil decît cel trivalent, adică are o foarte mică tendinţă de atomizare. Această concluzie este îndreptăţită şi de observaţia că ionii bivalenţi se oxidează foarte uşor, chiar prin simplu contact cu oxigenul atmosferic în mediu umed, ceea ce arată că ionii bivalenţi au mai mult tendinţa de a ceda, decît de a capta electroni.

Deci, ionii ferici ajunşi la catod se vor reduce la un potenţial foarte mic, care este însă insuficient pentru a putea continua reducerea, transformînd ionii bivalenţi în atomi şi depunîndu-i pe picătura de mercur. Reacţia se limitează practic la reducerea ionului feric la ion feros, urmînd ca reducerea completă, însoţită de depunerea catodică a metalului, să se producă la un potenţial negativ mai mare.

Din aceste motive, la electroliza unei soluţii de sare ferică, pe curba polarografică vor apare două trepte: una la potenţialul care corespunde depolarizării produse de reducerea ionului feric la ion feros şi alta la potenţialul corespunzător reducerii acestuia din urmă la atom de fier.

Anticipînd asupra unor aspecte, care vor fi studiate mai amănunţit ulterior, se pot face aici două sublinieri de mare importanţă şi anume:

— Deoarece la reducerea ionului feric se consumă un singur electron şi la reducerea ionului feros doi electroni, treapta polarografică dată de ultima reducere este aproximativ de două ori mai înaltă decît cea dată de prima reducere (la aceeaşi viteză a difuziunii ionilor, con-

Scanned with OKEN Scanner

sumul de electroni, deci intensitatea curentului de electroliză, este dublu).

— A doua treaptă, a reducerii ionilor feroşi, va apare totdeauna, indiferent dacă în soluţie existau aceşti ioni înainte de începerea polarografierii sau nu, deoarece la potenţialul la care are loc a doua reducere, în jurul catodului vor exista totdeauna ionii feroşi rezultaţi din prima reducere.

Aceeaşi comportare o au şi cationii la valenţă maximă, ai metalelor polivalente cum sînt Cu, Cr etc., cu unele excepţii care vor fi studiate la reducerea complecşilor.

Reducerea moleculelor nedisociate. La catodul de mercur picător, ca de altfel la orice catod, nu se reduc numai cationi, ci şi diferite molecule nedisociate, minerale sau organice. Mecanismul reducerii, asemănător pentru ambele feluri de molecule, se deosebeşte totuşi prin unele particularităţi de mecanismul reducerii ionilor.

După cum s-a văzut anterior, moleculele nedisociate pot fi nepolare sau polare. Din cele cunoscute pînă acum, ar trebui considerat că moleculele nepolare nu sînt influenţate de potenţialul catodic, deci ele nu vor lua parte la alcătuirea dublului strat electric al lui Helmholtz la suprafaţa electrodului, ceea ce nu-i just, aşa cum se va vedea din cele ce urmează.

Se ştie că neutralitatea electrică a unei molecule este produsă de suprapunerea centrelor sarcinilor electrice de semn contrar. Dacă însă o astfel de moleculă nepolară se apropie de un corp încărcat pozitiv sau negativ, acesta va exercita o acţiune de respingere asupra componenţilor moleculei de acelaşi semn şi de atracţie asupra celor de semn contrar. Deoarece structura moleculei nu este rigidă, aceasta se deformează, deplasîndu-şi *centrele sarcinilor* electrice şi devenind polară. Molecula polară astfel formată se orientează cu polul de semn contrar către corpul care a deformat-o.

Se poate demonstra uşor că, în conformitate cu legea lui Coulomb, atracţia va fi în acest caz mai mare decît respingerea şi ca urmare, molecula se va comporta practic ca un singur ion, care, intrat în zona de influenţă a electrodului, este atras de acesta.

După cum se va vedea ulterior, în cazul electrozilor polarizabili întrebuinţaţi în polarografie, la conducerea moleculelor polare către electrodul polarizabil contribuie şi neomogenitatea cîmpului electrostatic, care este mai intens către acesta şi mai puţin intens către celălalt electrod.

Atracţia dintre electrod şi particula dipolară este cu atît mai mare, cu cît apropierea electrodului măreşte deformarea particulei, care devine din această cauză şi mai polară (fig. 15).

Moleculele care sînt de la început polare, pot fi atrase de electrozi cu mult mai uşor.

Scanned with OKEN Scanner

In prima fază deci, moleculele nedisociate — nepolare sau polare — pătrund în zona de influenţă a catodului, prin difuziune. Aici, prin deformare, moleculele nepolare devin polare. In fazele următoare, moleculele iniţial polare, sau devenite ulterior, se orientează cu polul pozitiv către catod şi în felul acesta se vor apropia de el mai mult, prin atracţie, concentrîndu-se în jurul lui.

De aici înainte, reducerea moleculelor nedisociate — în special a celor organice — nu mai decurge ca un fenomen electrodic principal, ci ca un fenomen secundar.

In stadiul actual al cunoştinţelor noastre se presupune că reacţia principală de electrod este reducerea ionilor de hidrogen prezenţi în soluţie, la atomi de hidrogen, care se depun pe catod polarizîndu-l. Moleculele nedisociate care ajung aici reacţionează secundar cu acesta şi astfel depolarizează electrodul pe cale chimică.

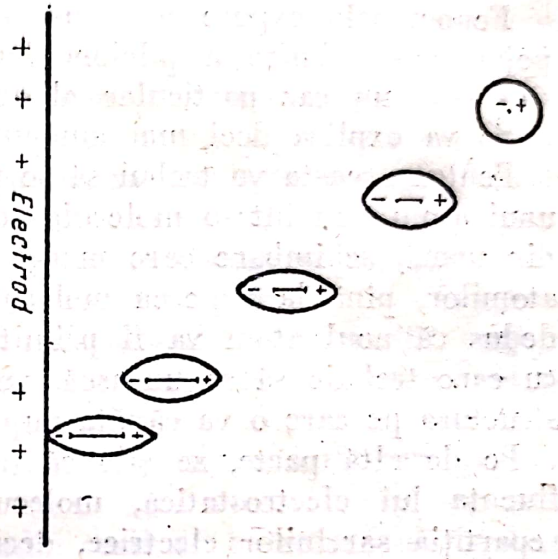


Fig. 15. Deformarea moleculelor nepolare în apropierea unui electrod încărcat

In sprijinul acestei ipoteze pledează, printre altele, faptul că, de obicei, potenţialul de depolarizare al compuşilor neionizabili, care se reduc la catod, scade atunci cînd concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie creşte. Explicarea acestei comportări ar consta în aceea că, după cum se ştie, potenţialul de depolarizare scade cu creşterea concentraţiei depolarizantului.

Această ipoteză este însă incompletă, pentru că nu poate explica de ce fenomenul are loc la anumite potenţiale, determinate de natura chimică a moleculelor nedisociate. Intr-adevăr, moleculele, indiferent dacă sînt polare sau nepolare, ajung la catod la orice potenţial, tot aşa cum ajung şi ionii de hidrogen. Aceştia din urmă se atomizează parţial pentru stabilirea echilibrelor dinamice ale reacţiilor atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare şi depunere $\rightleftharpoons$ dizolvare. Atomii astfel formaţi reacţionează însă cu moleculele care se reduc la catod şi astfel dispar din sistem, determinînd deplasarea către stînga a echilibrelor hidrogenului. Din această cauză nu poate să apară pe catod un exces de electroni liberi care să-l polarizeze. Intre el şi polul negativ al sursei de curent există continuu o diferenţă de potenţial, care face ca circuitul să fie străbătut continuu de un curent electric. Intensitatea lui este în funcţie de viteza difuzării ionilor de hidrogen, a moleculelor sau particulelor care se reduc şi a celor rezultate din

reacţie, precum şi de concentraţia primilor doi componenţi, dar independent de tensiunea aplicată electrozilor. Acest curent poate circula la orice tensiune cuprinsă între 0 V şi cea la care catodul este normal depolarizat de ionul hidrogen şi deci reducerea catodică a tuturor moleculelor nedisociate trebuie să înceapă practic la tensiunea 0 V, ceea ce nu corespunde cu realitatea.

Fenomenele expuse mai sus sînt totuşi reale şi stau la baza depolarizării chimice a pilelor electrice. După cum se va vedea, ele sînt însă un caz particular al celor ce se vor expune mai departe.

Se va explica deci mai amănunţit ipoteza de mai sus.

Pentru aceasta va trebui să se ţină seamă de faptul că introducerea unui atom nou într-o moleculă schimbă numaidecît structura acesteia din urmă, schimbare care merge de la o simplă variaţie a poziţiilor atomilor, pînă la ruperea moleculei. In această situaţie este uşor de dedus că noul atom va fi primit cu atît mai uşor, cu cît molecula, cu care trebuie să se unească, va avea o structură mai apropiată de structura pe care o va căpăta după unire.

Pe de altă parte, se ştie că în apropierea electrodului şi sub influenţa lui electrostatică, moleculele se deformează, modificîndu-şi repartiţia sarcinilor electrice, deci însăşi a atomilor care le compun.

Admiţînd ipoteza că deformarea electrostatică a moleculelor nedisociate le face mai receptive faţă de atomul de hidrogen, se poate explica suficient de simplu de ce aceste molecule depolarizează catodul numai la creşterea potenţialului lui negativ peste o anumită valoare.

Intr-adevăr, în acest caz, la catod se petrec simultan două fenomene distincte: formarea atomilor de hidrogen şi deformarea moleculelor nedisociate, eventual prezente în soluţie. Dacă la catodul unei celule polarografice ar avea loc numai primul fenomen, el s-ar desfăşura aşa cum este cunoscut, adică, la creşterea tensiunii aplicate ar polariza mai întîi chimic electrodul, apoi l-ar depolariza şi, în fine, l-ar polariza din nou, fizic. Dacă în aceleaşi condiţii ar avea loc numai ultimul fenomen, deformarea moleculelor ar creşte pe măsura creşterii tensiunii aplicate. Atunci cînd au loc însă ambele fenomene simultan, se ajunge ca, pentru o anumită valoare a tensiunii aplicate, deformarea moleculelor nedisociate să fie atît de mare, încît să permită începerea reacţiei între acesta din urmă şi atomii de hidrogen. Prin aceasta hidrogenul atomic este scos din sistem, iar echilibrul reacţiei atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare, care se petrece la suprafaţa electrodului va fi deplasat către stînga. Dar prin aceasta potenţialul electrodului va scădea şi deci el va putea primi de la polul negativ o nouă cantitate de electroni. Deoarece consumarea hidrogenului atomic este continuă, curentul electric va trece continuu prin circuit şi deci electrodul este depolarizat.

Scanned with OKEN Scanner

Intensitatea curentului de electroliză va creşte pînă în momentul cînd se atinge viteza de difuziune către electrod a moleculelor nedisociate, iar apoi va rămîne constantă. Cu alte cuvinte, reprezentarea grafică a variaţiei curentului are forma unei trepte, din a cărei interpretare se pot deduce rezultatele calitative care interesează.

Ipoteza aceasta mai pune însă un mare semn de întrebare: curentul de electroliză care se stabileşte după polarizarea fizică (numit de obicei curentul limită polarografic şi care practic are aceeaşi valoare cu curentul de difuziune) nu este dependent şi de concentraţia ionilor de hidrogen?

Experienţa arată că această dependenţă nu este sensibilă şi, în orice caz, nu este direct proporţională.

Pentru explicarea acestei independenţe va trebui să se ţină seamă de următoarele fapte:

1. ionul de hidrogen este mult mai mobil decît ceilalţi, ceea ce face ca, la concentraţii molare egale, difuzarea lui la electrod să fie mai mare decît a oricăror alte particule;

2. moleculele de apă sînt totdeauna şi în cantitate suficientă prezente în jurul electrodului;

3. din zona de influenţă a catodului ionii de hidroxil sînt expulzaţi foarte uşor, sînt aproape tot aşa de mobili ca şi cei de hidrogen, şi de aceea, în interiorul zonei pot lua naştere ioni de hidrogen prin disocierea moleculelor de apă, proces care decurge aproape instantaneu.

In completare se poate preciza deci că, atît timp cît electrodul este polarizat chimic, toate fenomenele catodice depind cantitativ de ionul hidrogen prezent în soluţie. Din momentul cînd s-a produs însă depolarizarea, rolul de factor care condiţionează cantitativ fenomenele revine moleculelor nedisociate, care au produs depolarizarea, deoarece concentraţia ionilor de hidrogen este menţinută la valoarea necesară, prin disocierea moleculelor de apă.

Reducerile catalitice. La catodul de mercur picător, mecanismul depunerii electrolitice a hidrogenului decurge normal, ca şi la reducerea ionilor metalici. Totuşi practica arată că electrodul rămîne polarizat chiar şi după ce s-a depăşit tensiunea de depunere a hidrogenului şi, pentru a se obţine o degajare sensibilă de hidrogen molecular pe catod, este nevoie ca această depăşire să fie mai mare de 0,8 V.

Fenomenul acesta, numit supratensiunea hidrogenului, se explică pe două căi, dintre care în cele ce urmează se va expune foarte pe scurt, aceea care pare, la prima apreciere, mai concordantă cu fenomenul polarografic studiat şi anume reducerea catalitică.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca să se producă o degajare de hidrogen este necesar ca atomii formaţi din ioni să se unească între ei producînd molecule. Atomii de hidrogen rezultaţi din depunerea electrolitică se combină însă cu atomii de mercur, dînd diferiţi produşi, de la simpli compuşi de adsorbţie pînă la hidruri. Din această cauză reacţia de formare a moleculelor de hidrogen este mai lentă decît reacţia de formare a atomilor. Prin aceasta, electrodul se acoperă cu un strat izolator format din compuşi ai mercurului cu hidrogenul, care împiedică atît degajarea hidrogenului cît şi continuarea normală a fenomenelor. Dacă tensiunea creşte însă suficient, rezistenţa opusă de acest strat este învinsă şi numărul atomilor de hidrogen care se formează în unitatea de timp depăşeşte capacitatea de legare a mercurului. Atomii de hidrogen liberi se unesc în molecule; acestea, la rîndul lor, formează la suprafaţa electrodului faze gazoase distincte, care, după ce saturează prin dizolvare lichidul din jur, se degajă, deoarece densitatea lor este mult mai mică decît a lichidului.

Se deduce de aici că supratensiunea care trebuie aplicată electrozilor este aceea care furnizează energia necesară pentru ca viteza reacţiei de formare a moleculelor să fie egală cu viteza reacţiei de formare a atomilor. In acest fel, atomii de hidrogen depuşi pe catod se transformă în molecule, iar acestea formează bule de gaz, care se degajă, depolarizînd electrodul.

Fenomenul supratensiunii hidrogenului este foarte important pentru polarografie, deoarece, datorită lui, ionul hidrogen nu depolarizează electrodul de mercur picător nici la tensiunea de 2,3 V şi prin aceasta face posibilă chiar determinarea polarografică a metalelor alcaline, care depolarizează electrodul între 2 V şi 2,3 V.

Degajarea hidrogenului nu se realizează însă numai prin mărirea tensiunii aplicate, ci şi prin adăugarea în soluţie a unor catalizatori ai reacţiei de transformare a atomilor de hidrogen în molecule. Această posibilitate a fost de asemenea folosită în polarografie pentru determinări cantitative, deoarece s-a dovedit că între intensitatea curentului limită de electroliză (curentul de difuziune în acest caz) produs de degajarea catalizată a hidrogenului şi concentraţia catalizatorului există o anumită dependenţă, care, deşi nu este liniară, poate fi folosită destul de bine.

Cea mai importantă întrebuinţare a acestei posibilităţi este în domeniul cercetării substanţelor proteice, care conţin în molecula lor radicalul sulfhidril, pentru studii biologice şi medicale. Actualmente, o mare parte din activitatea polarografică internaţională este dusă pentru găsirea unei posibilităţi de diagnosticare precoce a cancerului.

Reducerea catodică a anionilor. Dacă în interiorul soluţiei acţiunea cîmpului electrostatic este suficient de slabă pentru a nu împiedica mişcarea anionilor către catod şi a cationilor către anod, mişcare

Scanned with OKEN Scanner

rezultată din agitația termică, nu se poate spune același lucru și de mișcările ionilor în zonele de influență ale electrozilor. Pare deci cu totul anormal să se vorbească de reducerea catodică a anionilor.

Experiența arată însă că acest fenomen are loc, și se poate explica prin cercetarea amănunțită a condițiilor în care se petrece. Pentru o explicare mai clară se vor împărți anionii în două categorii și anume:

— anioni care ajung la catod legați de cationii cu valență mare;

— anioni care ajung la catod singuri.

Anionii din prima categorie dau cu cationii cu valență mare compuși, care în soluții disociază treptat. Astfel, nitratul de lantan — $La(NO_3)_3$ — se poate disocia în următoarele faze:

$$La(NO_3)_3 \rightleftharpoons La(NO_3)_2^+ + NO_3^-$$
$$\rightleftharpoons La(NO_3)^{2+} + NO_3^-$$
$$\rightleftharpoons La^{3+} + NO_3^-$$

In cazul exemplului dat, constanta de disociere a ultimei reacții este atît de mică, încît soluția conține practic numai cationi $La(NO_3)^{2+}$. Datorită acestei disocieri parțiale, cationii $La(NO_3)^{2+}$ ajungînd normal la catod, transportă cu ei și anionii NO_3^-. Aici, ei se deformează, ca și moleculele nedisociate, și pot reacționa cu atomii de hidrogen, dînd naștere la o moleculă de amoniac, trei molecule de apă și un ion La^{3+}, care se reduce la un potențial mai mare. Deoarece catodul celulei electrolitice nu a ajuns la potențialul la care se poate reduce și ionul La^{3+}, acesta are încă posibilitatea de a difuza în restul soluției. Aici, el întîlnește ioni NO_3^- rezultați din prima și a doua disociere și, reacționînd cu aceștia, se transformă din nou în cation complex $La(NO_3)^{2+}$, care poate difuza către catod. Ionul La^{3+} servește deci ca un transportor către catod al anionului NO_3^-, făcînd posibilă reducerea catodică a acestuia.

Anionii din a doua categorie sînt totdeauna formați din mai mulți atomi și au structuri ușor deformabile. Acești anioni sînt în realitate particule dipolare, deoarece însăși încărcarea lor negativă, centrată pe un singur atom, îi deformează suficient pentru ca *centrele de greutate* electrice să nu coincidă.

După această precizare este ușor de dedus că anionii dipolari se vor comporta în zona de influență a catodului ca oricare particulă dipolară, adică se vor orienta cu polul pozitiv către catod și vor fi atrași către acesta.

Fenomenele decurg în continuare ca la reducerea moleculelor nedisociate, care a fost studiată anterior. In acest caz are mare importanță neomogenitatea cîmpului electrostatic.

Scanned with OKEN Scanner

§ 11. Fenomene anodice

Cînd electrodul de mercur picător funcţionează ca anod, fenomenele care au loc aici nu decurg după mecanismul general arătat în expunerea despre polarizare şi depolarizare, în primul rînd datorită dizolvării anodice a mercurului. In acest caz, s-ar părea la început că anodul de mercur picător nu este polarizabil şi deci nu poate servi în scopuri analitice.

In cele ce urmează se va arăta că există totuşi această posibilitate.

Se ştie că la cufundarea în soluţie, orice electrod, deci şi cel de mercur picător, capătă un anumit potenţial, datorită stabilirii echilibrului dinamic al reacţiilor reversibile: atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare. Aceste reacţii fiind reversibile pot fi influenţate prin variaţia concentraţiei componenţilor.

Atît timp cît în soluţie nu există anioni, care să formeze cu ionii de mercur compuşi insolubili, sau substanţe care îi pot lega în complecşi, echilibrele reacţiilor de mai sus rămîn neschimbate. Cu totul altfel se va prezenta însă situaţia atunci cînd în soluţie se vor afla de exemplu ioni de clor. Aceştia formează cu ionii mercuroşi clorura mercuroasă insolubilă, care, precipitînd, iese din sistem. Prin aceasta însă echilibrul reacţiei depunere $\rightleftharpoons$ dizolvare se strică şi, pentru restabilirea lui, o parte din ionii de pe metal vor trece în soluţie, iar electronii corespunzători lor rămîn pe electrod, încărcîndu-l negativ. Acum însă se strică echilibrul dinamic al reacţiei reversibile atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare, care are loc pe metal şi pentru restabilirea lui, o parte din atomi se ionizează, stricînd din nou echilibrul celei de a doua reacţii.

Fenomenele se petrec după mecanismul cunoscut, pînă în momentul cînd ambele echilibre sînt restabilite şi au ca principal efect încărcarea negativă a electrodului.

Dacă electrodul acesta este legat la polul pozitiv al sursei exterioare de curent şi ştiind că sursa funcţionează ca o pompă care aspiră electroni de la anod şi îi trimite la catod, ar însemna că în această situaţie, curentul ar avea condiţiile optime de circulare, pentrucă la anod se produc electroni care pot fi luaţi de pilă şi trimişi la catod.

Experienţa arată însă că în jurul suprafeţei mici a anodului rămîn cationii corespunzători anionilor clor care au precipitat sub formă de clorură mercuroasă, de exemplu cationi de potasiu, dacă în soluţie se află clorură de potasiu, alcătuind un strat încărcat electric pozitiv, care reţine electronii de pe metal prin atracţie electrostatică, aşa încît aceştia nu pot trece spre polul pozitiv al sursei exterioare de curent. In felul acesta, sursa de curent se blochează din cauza imposibilităţii de alimentare cu electroni şi curentul nu mai poate trece prin circuit, din cauza polarizării anodului.

Scanned with OKEN Scanner

Iată deci că mecanismul polarizării anodului în această situaţie, adică atunci cînd el este solubil electrolitic şi se află cufundat în soluţia unor anioni cu care ionii lui formează combinaţii complexe sau insolubile, diferă de mecanismul polarizării normale, de care s-a vorbit mai înainte.

Se va arăta acum în ce constă mecanismul depolarizării anodului.

Cînd potenţialul pozitiv al anodului creşte pînă la o anumită valoare, atracţia electrostatică dintre ionii pozitivi din soluţie şi electronii de la suprafaţa electrodului este învinsă şi electronii sînt absorbiţi de polul pozitiv al sursei de curent. Prin aceasta cationii din jurul electrodului se depărtează de el, datorită acţiunii de respingere reciprocă ce se manifestă între ei. O dată cu micşorarea potenţialului negativ al electrodului şi îndepărtarea cationilor pozitivi din jurul lui, ionii mercuroşi de pe electrod au din nou posibilitatea să se dizolve, eliberînd electronii, pe care trebuie să-i absoarbă polul pozitiv al sursei, ca să-i trimită la catod.

Totodată, acţiunea de atracţie a anodului face ca anionii clor din zona lui de influenţă să se apropie de el. Aceştia, venind în contact cu ionii mercuroşi precipită şi astfel dau posibilitatea altor ioni mercuroşi să se dizolve, furnizînd în acelaşi timp polului pozitiv al pilei electronii necesari.

Prin circuitul electrolitic circulă un curent electric, care demonstrează că electrodul este depolarizat.

Dacă ionii mercuroşi ar putea ajunge la catod, electroliza s-ar petrece normal. Din cauza prezenţei ionilor clor, ei nu pot depăşi însă o zonă restrînsă, care este zona de influenţă a anodului. In această situaţie, curentul de electroliză va creşte pînă în momentul cînd numărul ionilor mercuroşi eliberaţi de anod este egal cu numărul ionilor de clor care intră prin difuziune în zona de influenţă a anodului. Acum, în jurul anodului se formează o zonă de vid ionic, după cum se forma şi la catodul polarizabil; ionii de clor care intră prin difuziune în această zonă sînt atraşi de anod, însă înainte de a ajunge la el precipită cu ionii mercuroşi. Excesul de ioni mercuroşi, pe care îi pune în libertate anodul, rămîne lîngă el, blocînd pe suprafaţa lui un număr echivalent de electroni, deci opunîndu-se creşterii curentului. Anodul este din nou polarizat, de data aceasta însă din cauza insuficienţei ionilor clor care ajung la el.

Se vede deci că şi la anodul de mercur picător au loc fenomene care pot fi folosite în scopuri analitice. Spre deosebire de fenomenele catodice, fenomenele anodice sînt însă nespecifice din punct de vedere calitativ (nu pot servi pentru identificarea anionilor) deoarece polarizarea nu este directă, ci indirectă, bazată pe precipitarea sau legarea în complecşi a ionilor de mercur. Mai mult decît atît, potenţialul

Scanned with OKEN Scanner

de depolarizare anodică al ionilor variază în funcţie de concentraţia anionului.

Dacă potenţialul de depolarizare nu este specific anionilor, în schimb înălţimea treptelor obţinute este direct proporţională cu concentraţia lor.

In acest caz concentraţia anionilor care dau precipitate, nu trebuie să depăşească 0,001 *m*, deoarece altfel, produsele insolubile prea abundente acoperă suprafaţa electrodului, izolîndu-l. La creşterea picăturilor, în cazul anodului de mercur picător, acest strat izolator se sparge continuu şi neregulat, făcînd ca şi intensitatea curentului de electroliză să varieze neregulat.

In concluzie, anionii nu pot fi determinaţi polarografic calitativ. Din punct de vedere cantitativ pot fi determinaţi direct numai aceia care dau cu ionii de mercur precipitate sau complecşi şi în multe cazuri nici această determinare nu este avantajoasă.

Nu s-a stăruit în cele de mai sus asupra mecanismului polarizării şi depolarizării anodului prin formatori de complecşi, întrucît el este identic cu al formatorilor de precipitate.

Totuşi în multe cazuri, atunci cînd cunoscînd natura chimică a anionului este necesară dozarea lui, aceasta se poate face indirect, folosind eventuala lui proprietate de a precipita sau lega în complecşi anumiţi cationi. Astfel, ionii sulfat şi fosfat pot fi determinaţi cantitativ folosind insolubilitatea sărurilor lor de plumb. Pentru aceasta se determină mai întîi concentraţia plumbului într-o anumită soluţie, se adaugă apoi soluţia care conţine unul din aceşti anioni şi se determină scăderea concentraţiei ionilor de plumb. Din datele obţinute se deduce prin calcul stoechiometric concentraţia anionului care interesează.

Intrebuinţarea analitică a anodului de mercur picător nu se reduce însă numai la determinările de anioni. După cum se va vedea în cele ce urmează, el poate fi folosit fără nici un dezavantaj în multe alte determinări.

Determinarea anodică a anionilor. După cum s-a văzut mai sus este posibilă numai determinarea directă a anionilor care dau cu ionii de mercur compuşi insolubili sau complecşi.

Oxidarea cationilor. Determinările cercetătorului ceh M. Kalousek şi ale altor cercetători, arată că la anodul de mercur picător poate avea loc oxidarea cationilor metalelor polivalente, de la valenţa minimă la una intermediară sau maximă, ori de la o valenţă intermediară la cea maximă, cum este cazul ionilor Fe^{2+}, Sn^{2+}, Cr^{2+}, Cu^{+}, Ti^{3+} etc.; aceste oxidări sînt adesea întrebuinţate în practică.

In această problemă este necesar să se lămurească mai întîi cum ajung cationii la anod.

Scanned with OKEN Scanner

Acest lucru se poate explica făcînd o analogie cu cinetica altor fenomene asemănătoare, cum ar fi de exemplu depunerea anodică a bioxidului de plumb.

Soluţiile cu care se obţin treptele oxidării anodice a cationilor conţin anioni sau formatori de complecşi. După cum se ştie, ionii legaţi în complecşi pierd parţial sau total caracterele lor de identitate chimică, în funcţie de stabilitatea complexului în care se găsesc. Aceşti complecşi se formează prin legături coordinative între cationul respectiv şi anionii sau moleculele neutre. In primul caz, sarcinile anionilor depăşesc numeric sarcinile cationului şi complexul întreg se comportă ca un anion, deci ajunge în mod normal la anod. In al doilea caz, deformarea ionului complex produce o particulă dipolară care la o orientare favorabilă poate fi atrasă de către anod.

Particulele complexe ajunse la anod orientate cu polul negativ către el, sînt deformate la maximum, în sensul că nucleii tuturor atomilor sau ionilor componenţi sînt respinşi, iar electronii lor sînt atraşi. Deoarece însă cationul metalic, inclus în complex la valenţă minimă, are şi electroni legaţi slab, la o forţă de atracţie suficientă aceştia sînt cedaţi şi cationul trece la o valenţă superioară.

In funcţie de proprietăţile chimice ale noului cation, el poate rămîne mai departe în particula complexă sau poate deveni liber. In ambele cazuri însă, produşii reacţiei ne mai fiind atraşi de anod, difuzează în restul soluţiei.

Polarizarea chimică, depolarizarea şi polarizarea fizică a anodului de mercur decurg simplu în aceste fenomene, aşa încît se pot rezuma numai în cîteva cuvinte.

Atît timp cît potenţialul anodic nu este suficient de ridicat pentru a învinge atracţia dintre electronii de valenţă ai cationilor şi nucleii lor, anodul nu poate da sursei exterioare de curent, electronii necesari; prin circuit nu trece decît curentul rezidual, iar electrodul este polarizat. Din momentul în care potenţialul anodic a depăşit valoarea de depolarizare şi pînă cînd atinge valoarea pentru care capacitatea de consum este egală cu debitul difuziunii, curentul de electroliză creşte, pentru ca apoi să rămînă constant, din cauza apariţiei polarizării fizice.

In aceste fenomene, potenţialul de depolarizare este caracteristic cationului şi complexului pe care îl formează, iar faptul că din reacţie nu rezultă un compus insolubil şi cu proprietăţi izolatoare, care să acopere anodul, asigură proporţionalitatea directă dintre concentraţia cationului şi valoarea curentului de difuziune. Oxidarea polarografică anodică a cationilor poate furniza deci date analitice calitative şi cantitative.

In domeniul oxidării anodice a cationilor există însă un caz particular, care prezintă un interes deosebit, atît din punct de vedere

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

ştiinţific, cît şi practic. (Este vorba de cationii care, la două valenţe diferite dau complecşi cu acelaşi anion).

Ionul Fe^{2+} se oxidează normal la ion Fe^{3+} la potenţialul de + 0,47 V, adică la un potenţial mai pozitiv decît acela, la care se dizolvă anodic mercurul. Din această cauză el nu mai poate fi determinat astfel pe cale polarografică. La rîndul său ionul Fe^{3+} se reduce la ion Fe^{2+} la potenţialul + 0,03 V. Dacă, prin absurd, s-ar putea face totuşi polarograma unei soluţii care să conţină ioni Fe^{2+} şi Fe^{3+}, făcînd ca potenţialul electrodului picător să varieze de la + 0,60 V la — 0,3 V, s-ar obţine o curbă cu două trepte de înălţimi egale, însă bine separate una de alta.

B. M. Kalousek a observat însă că în soluţii de citraţi, tartraţi şi amoniac, treapta de oxidare anodică a complexului feros se continuă fără tranziţie cu treapta de reducere a complexului feric, aşa încît ambele fenomene apar pe polarogramă sub forma unui fenomen unic şi continuu, reprezentat printr-o singură treaptă.

Explicaţia acestui fenomen constă în aceea că ionii Fe^{2+} au o tendinţă mai mare de a forma complecşi decît ionii Fe^{3+} şi prin aceasta potenţialele lor de depolarizare se apropie pînă la coincidenţă. Cu alte cuvinte, stabilitatea complecşilor respectivi are astfel de valori, încît potenţialul de la care (spre valori pozitive) începe oxidarea anodică a complexului Fe^{2+} este egal cu potenţialul de la care (spre valori negative) începe reducerea complexului Fe^{3+}.

Fără a intra în detalii, se va arăta numai că în soluţie, complecşii celor doi ioni ai fierului formează un sistem redox cu ambii componenţi solubili, iar potenţialul treptei unice este chiar potenţialul redox al sistemului. Cele două părţi de treaptă, deasupra şi dedesubtul liniei de zero a galvanometrului, corespund fiecărui component în parte şi pot furniza toate datele necesare determinărilor calitative şi cantitative.

Aceleaşi fenomene se întîlnesc şi la alte sisteme redox, cum ar fi chinonă-hidrochinonă, însă nu orice sistem redox poate produce o treaptă unică, deoarece nu totdeauna potenţialele celor doi componenţi sînt suficient de apropiate sau din cauză că viteza de transformare electrochimică a unui complex diferă mult de a celuilalt, cum este cazul la sistemele cu Cr^{2+}, Ti^{3+}, Mn^{2+} etc.

Oxidarea moleculelor organice. La anodul de mercur picător pot fi oxidate şi molecule organice, care ajung la el prin difuziune şi deformare, aşa cum s-a văzut şi la reducerea catodică a moleculelor nedisociate.

Deşi tratatele de electrochimie arată că la oxidarea anodică a moleculelor organice reacţia se petrece între reducător şi oxigenul atomic depus pe electrod, se pare că la anodul de mercur picător fenomenele nu decurg aşa. Intr-adevăr, diferiţi cercetători au de-

monstrat de exemplu că acidul ascorbic se oxidează electrolitic după formula:

$$C_6H_8O_6 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2\,H^+ + 2\,e.$$

Aceasta arată că oxigenul nu intervine în reacţie şi că fenomenul se produce mai simplu, probabil în felul următor: moleculele ajunse la anod şi deformate, cedează acestuia cîte doi electroni, transformîndu-se într-un compus nestabil, care pune imediat în libertate doi ioni de hidrogen, devenind acid dehidroascorbic.

Nu trebuie exclusă însă posibilitatea intervenţiei oxigenului atomic în alte oxidări anodice, în special acolo unde nu există un sistem redox. In aceste cazuri mecanismul decurgerii lor trebuie să fie identic cu al reducerii catodice prin intermediul hidrogenului, oxigenul provenind din descărcarea anionului OH^-, urmată de o reacţie secundară, cu formare de oxigen atomic.

§ 12. Maxima curbelor polarografice

Practica arată că treptele curbelor polarografice nu au totdeauna aspectul teoretic studiat pînă acum şi că uneori, creşterea curentului, după depolarizare, depăşeşte de cîteva ori valoarea curentului de difuziune, pentru ca, de la o anumită tensiune să revină la această din urmă valoare. Reprezentarea grafică a variaţiei curentului în funcţie de tensiune va avea unul din aspectele din fig. 16, sau orice aspect intermediar.

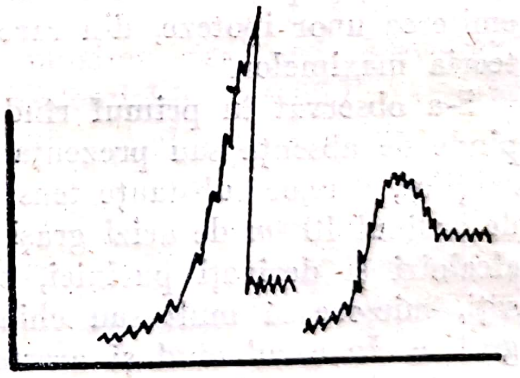


Fig. 16. Formele extreme ale maximei polarografice

Creşterile anormale ale intensităţii curentului de electroliză, ca şi reprezentările lor grafice, au fost numite maxime.

Inainte de a se trece la studiul cinetic, se va arăta că prezenţa maximelor pe curbele polarografice produce greutăţi în interpretare şi din această cauză suprimarea lor este aproape totdeauna necesară.

In studierea mecanismului formării maximelor nu poate fi folosită legea lui Ohm, modificată pentru electroliţi, deoarece ea nu cuprinde toţi factorii determinanţi ai curentului şi nici relaţia (8), pentru că maxima reprezintă tocmai o abatere de la aceasta.

Tensiunea efectivă $(E—P)$ şi rezistenţa celulei electrolitice sau chiar a circuitului de electroliză, nu au un rol principal în acest fenomen, deşi, în anumite situaţii, intervin şi ele.

Scanned with OKEN Scanner

Se ştie că factorul, care condiţionează nemijlocit intensitatea curentului limită ce străbate celula de electroliză polarografică, este viteza de difuziune a particulelor depolarizante către electrodul picător. Dacă, în anumite împrejurări, valoarea curentului depăşeşte valoarea curentului de difuziune, cauza acestei anomalii trebuie căutată în primul rînd într-o mărire anormală a vitezei de difuziune a particulelor depolarizante.

De obicei, prin asimilare cu noţiunea de viteză, care se cunoaşte din mecanică şi care reprezintă spaţiul parcurs în unitatea de timp, se poate identifica viteza de difuziune a particulelor depolarizante către electrod cu viteza deplasării lor. Acest lucru nu este just deoarece viteza deplasării depinde în special de caracteristicile fizice ale particulelor (volum, grad de hidratare etc.), de viscozitatea soluţiei şi de temperatură. Viteza difuziunii lor, adică numărul particulelor care ajung la electrod în unitatea de timp, depinde de viteza deplasării, de suprafaţa electrodului şi de diferite alte cauze, cum ar fi agitarea soluţiei sau deplasarea electrodului în timpul electrolizei etc. In cazul de faţă se va vedea că mărirea vitezei difuziunii nu implică totdeauna şi mărirea vitezei deplasării particulelor.

Pentru explicarea mecanismului de formare a maximelor s-au făcut mai întîi numeroase cercetări experimentale. Ele au furnizat materialul, care, prelucrat teoretic şi completat experimental, a dus la emiterea unor ipoteze, din care se pare că s-a definitivat actualmente teoria maximelor.

S-a observat în primul rînd că înălţimea şi forma maximelor depinde de absenţa sau prezenţa în soluţia analizată, în afara depolarizanţilor, a unor substanţe tensioactive. Astfel, concentraţii foarte mici, de ordinul $10^{-6}m$ de acizi graşi cu moleculă mare, substanţe aromatice, alcaloizi şi derivaţi purinici, coloranţi şi diferiţi coloizi fin dispersaţi, micşorează mult sau chiar suprimă maximele treptelor polarografice. In cazul cînd şi acestea se pot reduce la electrodul picător, treptele lor prezintă maxime foarte ascuţite.

Pe de altă parte, s-a observat că dacă particulele dizolvate ale acestor substanţe sînt încărcate electric, acţiunea lor este selectivă şi anume: particulele încărcate pozitiv, cum sînt coloranţii bazici, alcaloizii, coloizii pozitivi etc., acţionează mult mai eficace asupra maximelor, care apar la potenţiale mai negative decît — 0,56 V iar cele încărcate negativ acţionează în special asupra maximelor care apar la potenţiale mai pozitive decît — 0,56 V.

Din studiul parabolelor de electrocapilaritate (Lippmann) se ştia că electrodul de mercur, avînd cea mai mare tensiune superficială la potenţialul — 0,56 V, era la acest potenţial cel mai puţin încărcat electric. (Se reaminteşte că prezenţa sarcinilor electrice, indiferent de semn, micşorează tensiunea superficială a lichidului respectiv).

S-a ajuns la concluzia, verificată astăzi pe deplin, că potenţialul zero ar fi chiar cel al electrodului capilar de mercur, cînd acesta are tensiunea superficială maximă, diferind de potenţialul electrodului cu calomel normal cu —0,56 V. Din această cauză, maximele treptelor polarografice sînt pozitive cînd se produc la potenţiale mai pozitive ca —0,56 V şi negative cînd se produc la potenţiale mai negative.

Din cele de mai sus s-a tras prima concluzie fundamentală: în mecanismul formării maximelor intervin fenomene de electro-adsorbţie. Un fenomen care demonstra justeţea acestei concluzii era că treapta cadmiului, care în soluţii de cloruri se formează la un potenţial de —0,54 V nu avea nici o maximă, în absenţa substanţelor superficial active, pe cînd treapta obţinută din soluţii amoniacale la —0,83 V, prezenta o maximă clasică. Mai mult decît atît, Heyrovsky şi G. Viscăuţanu au reuşit ca, prin deplasarea potenţialului la care se formează treapta cadmiului, să obţină transformarea maximei negative în maximă pozitivă, observînd aceeaşi dispariţie a maximei atunci cînd la potenţialul de formare a treptei, mercurul avea cea mai mare tensiune superficială.

In fine s-au mai obţinut efecte de suprimare a maximelor cu ajutorul cationilor şi anionilor, care verificau regula activităţii în funcţie de încărcarea pozitivă sau negativă.

O altă confirmare constă în aceea că moleculele neutre şi în general toate particulele nepolare produceau maxima cea mai dezvoltată atunci cînd acţionau depolarizant la potenţialul —0,56 V. Aceasta arată că ele au acces maxim la electrod numai atunci cînd acesta, nefiind încărcat electric, nu exercita nici o acţiune de electro-adsorbţie asupra particulelor polare din soluţie.

Numeroase alte cercetări, printre care trebuie să se sublinieze cercetarea complexă a maximei oxigenului de către E. Varasova, au dus la completarea concluziilor în sensul că maxima polarografică dispare complet sau se micşorează în următoarele condiţii:

1. cînd în soluţia analizată sînt prezente substanţe superficial active (capilar active);
2. cînd în soluţie există un exces de electrolit străin;
3. cînd rezistenţa circuitului este mare;

şi dispare complet atunci cînd:

1. treapta se formează la —0,56 V (numai pentru depolarizanţii polari);
2. după depăşirea unei anumite tensiuni aplicate electrozilor (căderea maximei).

Pentru explicarea acestor fenomene, D. Ilkovič a emis ipoteza influenţei cîmpului electric neuniform.

Scanned with OKEN Scanner

In fizică se arată că electronii în exces, care încarcă negativ un corp izolat sau un conductor, se repartizează către suprafaţa lui, datorită forţelor de repulsie reciproce. Astfel, cînd se pune în contact o sferă cu polul negativ al unei surse de curent, prin punctul de contact se vor scurge în ea electroni de la pol, pînă cînd sfera capătă potenţialul acestuia, ceea ce înseamnă că forţele, cu care se resping între ei electronii în exces din ambii corpi, sînt egale. Socotind, pentru simplificare, că stratul superficial, în care se repartizează electronii este foarte subţire, se poate considera că sfera studiului de faţă este goală în interior.

Ce se întîmplă însă, dacă s-ar putea mări această sferă, umflînd-o, ca pe un balon de cauciuc.

Efectul imediat este acela că distanţele dintre electronii în exces se măresc şi, ca urmare, forţele lor de respingere scad. Practic, potenţialul sferei se micşorează. Aceasta provoacă însă trecerea pe ea a unui alt număr de electroni, care vin de la polul negativ al pilei. Cu alte cuvinte, în tot timpul cît sfera îşi măreşte volumul, prin porţiunea de circuit format din ea, conductor şi polul negativ al pilei va circula un curent electric, numit *curent de încărcare*.

Deoarece electrodul de mercur picător este în fond o sferă care îşi măreşte continuu suprafaţa de la formarea picăturilor şi pînă la căderea lor, prin circuitul exterior celulei electrolitice, mai exact prin circuitul de electroliză cu excepţia soluţiei, va trece un curent de încărcare. Valoarea acestuia este în medie de ordinul 10^{-7} A la începutul formării picăturii, atingînd valori de ordinul 10^{-6} A şi apoi scăzînd, adică este în general foarte mică.

Dacă se va studia variaţia suprafeţei unei sfere în funcţie de creşterea volumului ei se va putea observa că, la început, creşterea suprafeţei este maximă, pentru ca apoi să scadă foarte repede. Aceasta se poate verifica foarte instructiv observînd cu o lupă formarea picăturilor la capătul tubului capilar sau matematic, studiind variaţia suprafeţei în funcţie de volum, cu ajutorul formulei:

$$S = 12{,}56 \cdot 0{,}057\,05^{\frac{1}{3}} \cdot V^{\frac{2}{3}}.$$

In tabela 3 se dau valorile obţinute de autor, cu o capilară, la care lumenul avea diametrul de 0,743 2 mm.

Această tabelă este numai informativă; în calcularea suprafeţei nu s-a ţinut seamă de faptul că sfera, pe care o reprezintă picătura, are în mod continuu o parte din suprafaţa ei, suprafaţa de joncţiune cu mercurul din tubul capilar, care nu poate fi luată în considerare, deoarece ea nu face parte din suprafaţa electrodului. Dacă s-ar ţine seamă şi de ea, creşterea suprafeţei utile în primele momente ale formării picăturii ar fi încă mai rapidă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3

Creşterea suprafeţei picăturii de mercur în funcţie de creşterea volumului ei

Volumul picăturii	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70 mm³
Suprafaţa picăturii	0,656 2	1,042	1,653	2,167	2,625	3,046	3,440	3,812 mm²
Creşterea suprafeţei pentru 0,1 mm³ creştere a volumului	1,042	0,611	0,504	0,458	0,421	0,394	0,372 mm²	

Deoarece intensitatea curentului de încărcare este proporţională cu creşterea suprafeţei sferei, intensitatea va fi maximă la începutul formării picăturii şi va scădea pe măsura creşterii volumului ei. Cu alte cuvinte, în aceeaşi unitate de timp infinit mică, vor intra în picătura de mercur mult mai mulţi electroni la începutul formării ei, decît în apropierea căderii.

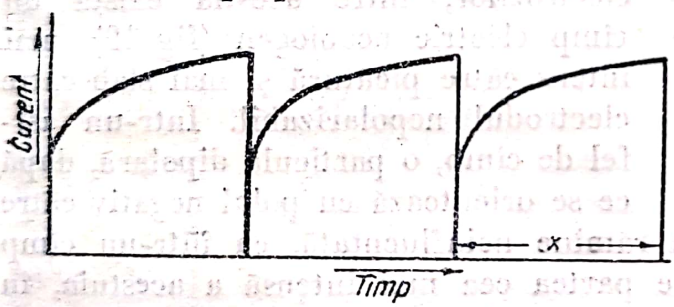


Fig. 17. Variaţia intensităţii curentului de electroliză în funcţie de timp, la întrebuinţarea electrodului de mercur picător:

x — timpul de picurare (timpul necesar şi suficient pentru ca o picătură de mercur sa se formeze şi să cadă)

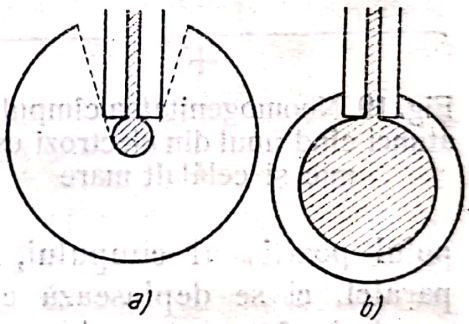


Fig. 18. Variaţia zonei de influenţă a picăturilor de mercur în funcţie de faza de dezvoltare a acestora:

a — la începutul formării; *b* — la sfîrşitul formării

In aceste condiţii, după ce s-a produs depolarizarea, capacitatea de consum a electrodului de mercur picător va fi mult mai mare la începutul formării picăturii decît în apropierea căderii ei.

Deci decurgerea polarizării se complică, deoarece însăşi creşterea capacităţii de consum, presupusă uniformă, este în realitate pulsatorie, avînd un aspect apropiat de reprezentarea grafică din fig. 17.

Din cele expuse anterior, s-a văzut că viteza difuziunii creşte şi ea o dată cu creşterea suprafeţei electrodului, ceea ce arată că la începutul formării picăturii, cînd intensitatea curentului este cea mai mare, viteza difuziunii particulelor depolarizante este teoretic cea

Scanned with OKEN Scanner

mai mică. Din cauza acestei situaţii, între electrodul picător şi soluţie apare o mare diferenţă de potenţial, care face ca zona de influenţă a lui să fie foarte mare, la începutul formării unei picături, şi ambele să scadă pe măsura creşterii picăturii (v. fig. 18).

De aceea, atunci cînd picătura este mică, electrodul picător exercită asupra tuturor particulelor polare sau, aşa cum se va vedea imediat, dipolare, din apropiere, o mare forţă de atracţie, care adăugîndu-se la forţele de difuziune, măreşte considerabil viteza deplasării lor, pentru ca apoi, la creşterea volumului picăturii, această viteză să scadă.

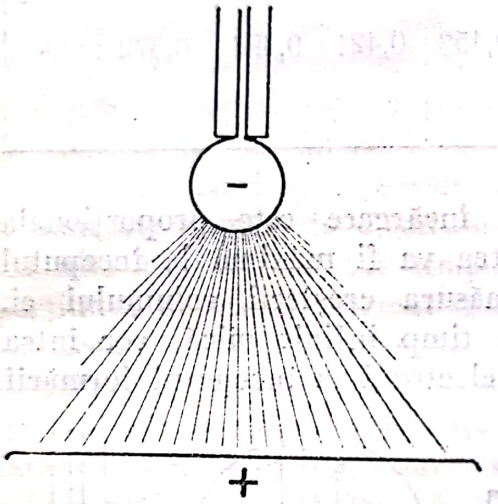


Fig. 19. Neomogenitatea cîmpului, atunci cînd unul din electrozi este mic şi celălalt mare

Practic, în jurul electrodului picător se formează o zonă, în care concentraţia particulelor depolarizante este mai mare decît normal şi care depăşeşte dimensiunile zonei medii de influenţă a electrodului. In felul acesta, electrodul este înconjurat de o zonă foarte concentrată, care poate explica apariţia maximei.

Mai mult decît atît, datorită dimensiunilor neegale ale suprafeţelor electrozilor, între aceştia există un cîmp electric neomogen (fig. 19), mai intens către picătură şi mai slab către electrodul nepolarizabil. Intr-un astfel de cîmp, o particulă dipolară, după ce se orientează cu polul negativ către polul pozitiv al cîmpului, nu rămîne neinfluenţată, ca într-un cîmp paralel, ci se deplasează către partea cea mai intensă a acestuia, în cazul de faţă către electrodul picător, deoarece şi atracţia exercitată de acesta este mai mare.

După cum se ştie, moleculele de apă sînt dipolare. Din această cauză, în cîmpul neomogen al electrozilor întrebuinţaţi în polarografie ele se vor orienta şi vor fi atrase către electrodul picător, producînd o adevărată curgere a soluţiei către acesta şi contribuind astfel la alimentarea mărită a electrodului cu particulele depolarizante care se găsesc în soluţie.

Cele expuse mai sus pot explica suficient creşterea vitezei de difuziune a particulelor depolarizante către electrodul picător, micşorarea maximei, cînd rezistenţa circuitului este mare şi dispariţia maximei la potenţialul — 0,56 V, faţă de electrodul cu calomel normal.

Se vor explica acum pe baza celor de mai sus şi celelalte concluzii, la care au dus observaţiile experimentale.

Cînd în soluţie se găsesc substanţe capilar active, nepolare, ele sînt aduse la electrodul picător de curgerea soluţiei către acesta, iar

cînd sînt polare şi de acţiunea neomogenităţii cîmpului. Influenţa cîmpului face însă ca şi particulele nepolare să devină polare, aşa încît se va considera numai prezenţa acestora din urmă.

Prezenţa particulelor dipolare în jurul electrodului picător duce însă la o *stratificare* alternativă şi concentrică a sarcinilor pozitive şi negative, avînd ca efect ecranarea electrodului, dispariţia neomogenităţii cîmpului şi restrîngerea zonei de influenţă la volumul normal. Urmarea naturală este că fenomenele electrodice decurg normal şi maxima nu mai apare.

Cînd în soluţie se găsesc ioni în exces, fenomenele se petrec ca în prezenţa substanţelor superficial active, cu deosebirea că în jurul electrodului se stratifică ioni de semn contrar.

Se va stabili acum mecanismul căderii maximei, adică al revenirii curentului de electroliză la valoarea curentului de difuziune, care se produce spontan, după depăşirea unui anumit potenţial.

Se ştie că mărirea potenţialului unui electrod duce totdeauna la creşterea capacităţii lui de atomizare sau, în general, a capacităţii lui de a produce fenomenele electrodice respective. Deoarece în timpul electrolizei potenţialul electrodului creşte continuu, el va atinge o valoare, la care să poată transforma toate particulele depolarizante, pe care fenomenele descrise anterior le-au adus în exces la electrod. De aici înainte, o creştere cît de mică a potenţialului produce polarizarea fizică, prin mecanismul descris la capitolul II. Din cauza polarizării fizice, electrodul nu mai poate primi de la polul sursei de curent, cu care este legat, decît un număr mic de electroni. Curentul de încărcare fiind mic şi zona de influenţă a electrodului va deveni mai mică şi astfel dispar condiţiile, care făceau posibilă aglomerarea anormală a particulelor depolarizante; intensitatea curentului scade brusc, pînă cînd atinge valoarea curentului de difuziune, la care rămîne constant, datorită decurgerii normale a fenomenelor.

Această explicaţie a fost verificată experimental de unul din colaboratorii profesorului Heyrovsky, care a reuşit să obţină producerea şi căderea maximei la fiecare picătură, lucrînd cu un electrod cu timp de picurare foarte mare (9—10 s). S-a demonstrat astfel că, dacă se lasă picăturii un timp suficient ea reuşeşte să facă vid ionic în zona de concentraţie şi să se polarizeze fizic. Căderea picăturii provoacă împrospătarea soluţiei în jurul picăturii noi care se formează şi fenomenele se repetă ca şi la picătura anterioară.

Deşi s-ar părea că fenomenele expuse sînt suficiente pentru explicarea mecanismului formării şi dispariţiei maximelor polarografice totuşi ele sînt incomplete şi pornesc de la premiza greşită că picătura de mercur îşi măreşte volumul umflîndu-se ca un balon de cauciuc.

Încă pe timpul cînd ipoteza aceasta a lui Ilkovič a fost adoptată de Heyrovsky, se cunoştea că la formarea picăturii, suprafaţa ei nu

Scanned with OKEN Scanner

se depărtează pur şi simplu de centru pe direcţia razelor, ci execută mişcări de rotire, aşa-numitele *deplasări tangenţiale ale suprafeţei.* Nu se aprecia totuşi că aceste mişcări ar putea provoca o amestecare atît de intensă, încît să aducă la electrod excesul de particule depolarizante necesar formării maximelor. Diferiţi cercetători au încercat totuşi explicarea formării maximelor pe baza mişcărilor tangenţiale ale suprafeţei picăturilor de mercur. Deşi au obţinut unele rezultate, ei nu au reuşit totuşi să descopere aspectele cele mai importante, aşa încît ipotezele emise nu puteau aduce argumente complete şi care să reziste total criticii.

Deoarece însă ele conţineau şi observaţii juste, cercetătorii sovietici şi-au îndreptat atenţia în mod special asupra efectelor mişcărilor tangenţiale ale suprafeţei picăturilor asupra intensităţii curentului de electroliză, reuşind să ajungă la fundamentarea ştiinţifică a teoriei maximelor. In aceste cercetări şi în interpretarea rezultatelor obţinute, rolul cel mai important l-a avut savantul A. N. Frumkin.

După teoria lui A. N. Frumkin, mişcările tangenţiale ale suprafeţei picăturilor de mercur sînt provocate de două cauze independente una de alta: polarizarea inegală a suprafeţei şi scurgerea mercurului.

Frumkin, Kriukova, Levici şi alţii, au demonstrat experimental prin studierea formării picăturilor de mercur într-un cîmp electric exterior, că pe suprafaţa acestora apar diferenţe de potenţial, a căror valoare depinde de semnul încărcării electrice a picăturilor, conductibilitatea soluţiei şi alţi factori. Deoarece potenţialul influenţează tensiunea superficială, în locurile unde el va fi mai mare tensiunea superficială va fi mai mică şi în aceste locuri membrana superficială a picăturilor va ceda, strîngîndu-se către locurile cu potenţial mai mic, şi deci tensiune superficială mai mare. Continuitatea acestor mişcări provoacă mişcarea tangenţială a întregei suprafeţe a picăturii, care antrenează şi straturile de soluţie din apropiere, provocînd supraalimentarea electrodului cu particule depolarizante (fig. 20). La rîndul lor, reacţiile electrodice, prin amalgamarea mercurului, dau naştere la schimbări ale tensiunii superficiale, care uneori îşi unesc efectele cu ale diferenţelor de potenţial, mărind viteza mişcărilor tangenţiale, iar alte ori se opun oprindu-le chiar complet şi ajungîndu-se astfel la căderea maximelor. Căderea maximelor în cazul însumării efectelor se explică prin aceea că, la un moment dat, se adună în partea picăturii, care are cea mai mare tensiune superficială, suficiente produse ale electrolizei, al căror efect este micşorarea tensiunii superficiale şi oprirea mişcării, urmată de polarizarea ei uniformă.

Al doilea mecanism al mişcărilor tangenţiale ale suprafeţei picăturilor de mercur se explică foarte simplu. Din tubul capilar, mercurul

Scanned with OKEN Scanner

se scurge sub forma unei şuviţe foarte fine, care, datorită acţiunii gravitaţiei îşi păstrează mişcarea, străbătînd picătura pînă în partea ei inferioară (v. fig. 21). Aici însă mişcarea este oprită de rezistenţa tensiunii superficiale, iar şuviţa se desface şi mercurul pe care îl conţinea va urca de-a lungul suprafeţei, către partea superioară a picăturilor. In felul acesta, întreaga suprafaţă a picăturilor execută o deplasare de jos în sus, care antrenează de asemenea în mişcare lichidul cu care este în contact, producînd supraalimentarea electrodului cu particule depolarizante.

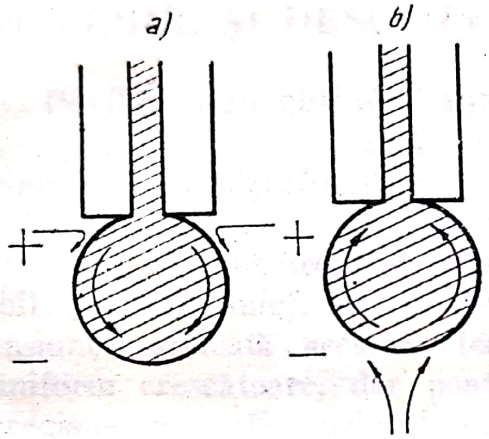


Fig. 20. Sensul mişcărilor tangenţiale ale suprafeţei picăturilor de mercur şi soluţiei din imediata lor apropiere (produse de inegalitatea polarizării): *a* — polarizare mai intensă în partea superioară; *b* — polarizare mai intensă în partea inferioară

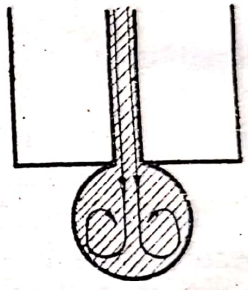


Fig. 21. Sensul mişcărilor tangenţiale ale suprafeţei picăturilor datorite scurgerii mercurului

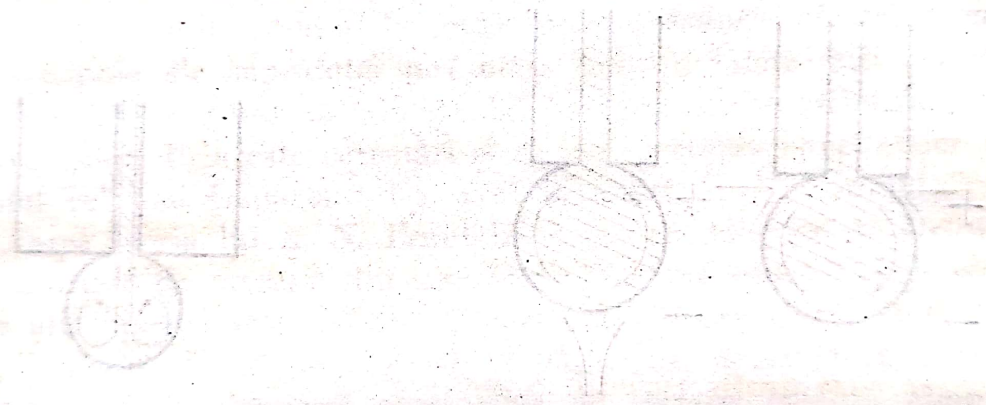
Maximele produse în acest fel sînt de obicei rotunjite şi, pentru că în ultimă analiză mecanismul formării lor diferă de al celor expuse anterior, au fost numite maxime *de gradul II* spre deosebire de primele, numite *de gradul I.*

Pentru ambele feluri de maxime, mecanismul suprimării lor prin substanţe tensioactive este foarte simplu. Particulele tensioactive ajung la picătura de mercur acolo unde tensiunea superficială are cea mai mică valoare, din cauza sensului rotirii suprafeţei. Aici ele sînt adsorbite şi duse către partea cu cea mai mare tensiune superficială, unde se concentrează pentru că nu suferă transformări electrochimice. Dar proprietatea cea mai importantă a acestor substanţe este tocmai micşorarea tensiunii superficiale; ca urmare, acest proces se termină cu oprirea mişcărilor tangenţiale ale suprafeţei picăturilor de mercur încă de la apariţia lor, procesele electrodice decurg normal, iar treptele curbelor polarografice nu au maxime.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă pentru majoritatea determinărilor, prezența maximelor pe curbele polarografice constituie un mare dezavantaj, în unele cazuri ele pot fi totuși folosite în scopuri analitice, mai cu seamă în domeniul industriilor care folosesc coloranți și pentru anumite cercetări științifice.

J. Heyrovsky arată că tensioactivitatea coloranților, care este o proprietate a lor specifică, poate fi determinată polarografic prin măsurarea puterii de suprimare a maximelor. Pentru aceasta se determină concentrația colorantului care, adăugat în soluția unui depolarizant care dă maximă, reduce înălțimea acesteia la jumătate.



Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

PRINCIPIUL ŞI DESCRIEREA POLAROGRAFULUI

§ 13. Posibilitatea obţinerii unei tensiuni uniform variate

In principiu, polarografia face o electroliză, care are următoarele caracteristici:

— dintre cei doi electrozi ai celulei electrolitice numai unul este polarizabil (fizico-chimic), iar celălalt practic nepolarizabil;

— tensiunea aplicată acestor electrozi este uniform variată (de obicei uniform crescătoare, dar poate fi şi uniform descrescătoare);

— înregistrează grafic variaţiile curentului de electroliză, în funcţie de variaţia tensiunii aplicate.

Aparatul cu care se face această analiză a fost numit polarograf.

In primele capitole ale acestei lucrări s-a arătat modul în care se poate realiza polarizarea după dorinţă a unui singur electrod, bazat pe principiul polarizării fizico-chimice. In cele ce urmează se va analiza posibilitatea obţinerii unei tensiuni uniform variate, pentru a putea trece apoi la descrierea polarografului, inclusiv a dispozitivului de înregistrare grafică.

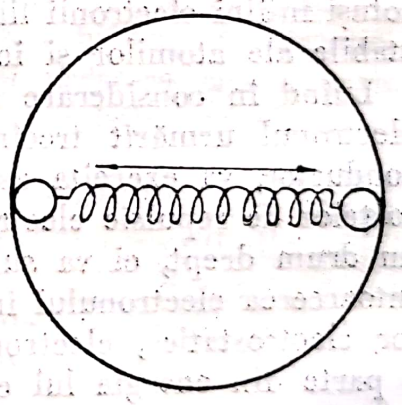


Fig. 22. Reprezentarea respingerii a doi electroni conţinuţi într-o sferă

Se ştie că pentru a aduce pe un corp un exces de electroni liberi trebuie consumată o energie, să se efectueze un lucru mecanic, care se acumulează sub formă de energie potenţială. Intre electronii astfel aduşi se manifestă forţe de respingere, proporţionale cu energia potenţială, pe care o conţin.

Se presupune că se poate urmări un astfel de electron şi se va reprezenta forţa cu care va fi respins el de ceilalţi electroni către exterior printr-un resort (fig. 22). Prin aducerea electronului pe corp,

resortul care reprezintă forţele de respingere se comprimă, iar peretele exterior al corpului, nelăsînd electronul să iasă în afară, împiedică resortul să se destindă. Energia potenţială a resortului reprezintă energia potenţială sau potenţialul lui.

Dacă la un moment dat, în locul unde se găseşte acest electron se atinge capătul unui conductor infinit lung şi neîncărcat electric, totul s-ar petrece ca şi cum rezistenţa opusă electronului de peretele corpului ar ceda, iar resortul s-ar destinde, punînd în mişcare electronul de-a lungul conductorului.

Resortul va exercita o forţă efectivă asupra electronului pînă în momentul cînd va ajunge la alungirea maximă, imprimîndu-i acestuia o mişcare cu viteză crescătoare şi transformînd astfel energia potenţială în energie cinetică. Dacă în interiorul conductorului ar fi vid absolut şi nu ar fi supus acţiunii nici unui alt cîmp electric sau electromagnetic, iar pereţii lui ar fi imateriali, din momentul cînd acţiunea resortului a încetat, electronul îşi va continua mişcarea la infinit cu viteză constantă. Intreaga energie potenţială a resortului ar fi înmagazinată în electron sub formă de energie cinetică, pe care acesta o păstrează fără pierderi.

In realitate însă, aceste condiţii sînt irealizabile, căci în interiorul conductorului se găsesc atomi, ioni şi electronii de ionizare, liberi, ai acestora. Chiar dacă conductorul nu ar fi supus unui cîmp exterior şi dacă electronul nu ar întîlni nucleii atomilor şi ionilor, el poate totuşi întîlni electronii liberaţi prin ionizare şi electronii de pe orbitele stabile ale atomilor şi ionilor.

Luînd în considerare numai aceste ultime posibilităţi de întîlnire, electronul urmărit trecînd prin apropierea electronilor conţinuţi de conductor, va exercita asupra lor şi va suferi din partea lor acţiunea forţelor de repulsie electrostatică. Din această cauză el nu va parcurge un drum drept, ci va suferi diferite devieri, care pot merge pînă la întoarcerea electronului în punctul de unde a plecat. Datorită acţiunilor electrostatice, electronul urmărit cedează în fiecare moment cîte o parte din energia lui cinetică electronilor pe care îi întîlneşte ceea ce face ca, foarte repede, el să ajungă la acelaşi nivel energetic cu toţi ceilalţi.

In condiţiile reale, se constată că de pe un corp încărcat cu un exces de electroni liberi nu va fi expulzat niciodată într-un conductor neutru un singur electron, ci totdeauna un număr foarte mare. Numărul electronilor pe care îi conţine conductorul este de asemenea cu mult mai mare decît al electronilor care trec prin el. Suprafaţa conductorului se comportă ca un perete perfect elastic. Toţi electronii liberi, care *se ciocnesc* de suprafaţă, indiferent dacă aparţineau conductorului sau au fost trimişi în el de corpul încărcat, sînt reflectaţi înapoi, fără să piardă nimic din energia lor cinetică. După reflexie,

ci pot *ciocni* alţi electroni liberi, cedîndu-le energia cinetică pe care o conţineau, în aşa fel, încît aceştia din urmă să se deplaseze în sensul general al mişcării. Prin urmare electronii care vin în conductor nu pierd practic energie. In realitate energia cinetică se transmite din electron în electron şi, dacă la capătul celălalt al conductorului ar exista un alt corp pe care aceştia să fie primiţi (de exemplu polul pozitiv al sursei de curent care are polul negativ legat la primul corp) ar trece în el toţi electronii care au venit în conductor, avînd toată energia cu care plecaseră.

Dacă electronii aceştia se ciocnesc însă cu electronii planetari ai atomilor şi ionilor conductorilor, situaţia se prezintă altfel. Intr-adevăr, aceştia din urmă sînt *legaţi* de nucleele în jurul cărora se rotesc, prin forţe de atracţie, iar orbitele lor, sînt astfel orientate, încît forţele de respingere dintre ei să fie minime. Dacă *ciocnirea* cu un electron venit din afară schimbă cît de puţin orientarea orbitei unui electron planetar, într-un anumit loc sarcina electrică negativă a atomului sau ionului respectiv, sau densitatea electricităţii negative, va fi mai mare, mărind forţa de atracţie dintre nucleu şi acesta. In conformitate cu legea egalităţii acţiunii şi reacţiunii, dacă, datorită atracţiei mai mari, masa negativă mărită se va deplasa către nucleu, şi nucleul se va deplasa către ea. Ca urmare, o parte din energia cinetică, pe care electronul venit din afară a cedat-o electronului planetar, se transmite şi nucleului respectiv, ducînd final la deplasarea întregului atom sau ion. Acesta însă, fiind în echilibru de atracţie-repulsie cu ceilalţi atomi sau ioni, cedează şi acestora cîte o parte din energia primită şi final, în urma tuturor ciocnirilor cu electronii veniţi din afară, mişcările normale ale atomilor şi ionilor conductorului devin mai ample. Energia necesară pentru amplificarea acestor mişcări este luată din energia cinetică a electronilor veniţi din afară şi ea nu mai poate fi retransmisă altor electroni liberi, ca în cazul studiat anterior, deoarece a fost cedată nucleilor, care, nu numai că nu ajută la propagarea mişcărilor electronilor, ci din contra, li se opune, datorită atracţiei pe care o exercită asupra acestora din urmă.

Efectiv, energia cedată de electronii veniţi din afară se transformă în căldură (agitaţie termică a atomilor şi ionilor conductorului).

Se spune că conductorul opune rezistenţă trecerii curentului electric. Deci *rezistenţa electrică este proprietatea corpurilor, prin care trece un curent electric, de a capta cu ajutorul nucleilor atomilor şi ionilor lor o parte din energia cinetică a electronilor care le străbat într-un sens determinat, transformînd-o în energie calorică.*

Dacă însă conductorul este format din soluţia unui electrolit, rezistenţa va fi proprietatea moleculelor şi ionilor lui de a capta şi transforma în energie calorică o parte din energia cinetică a ionilor, care îl străbat în sensuri determinate.

Scanned with OKEN Scanner

Definiţiile de mai sus sînt valabile numai dacă se respectă condiţia sensului determinat al mişcării electronilor, respectiv ionilor, pentru că altfel ar însemna că metalele şi soluţiile, medii în care există o permanentă mişcare dezordonată a electronilor liberi, respectiv a ionilor dizolvaţi, se autoîncălzesc, ceea ce nu este real. In aceste cazuri, tocmai din cauza caracterului dezordonat al mişcărilor, acţiunea unei ciocniri este anihilată de acţiunea altei ciocniri antagoniste. In felul acesta particulele mobile îşi recuperează continuu energia lor iniţială.

Datorită răspîndirii omogene a particulelor care formează un conductor, particulele mobile care se deplasează într-un sens determinat, electroni liberi sau ioni în funcţie de natura conductorului, pierd din energia lor cinetică iniţială, cantităţi proporţionale cu lungimea conductorului parcurs. De asemenea, dacă acelaşi număr de electroni străbat doi conductori făcuţi din acelaşi metal, care au aceeaşi lungime însă cu diametre diferite, electronii care vor străbate conductorul cu diametrul mai mic vor pierde o cantitate mai mare de energie cinetică decît ceilalţi, deoarece fiecare electron este obligat în acest caz să treacă prin apropierea mai multor atomi sau ioni.

Se spune că rezistenţa unui conductor este direct proporţională cu lungimea conductorului şi invers proporţională cu secţiunea (a doua lege a lui Ohm).

Deoarece un conductor prin care trece un curent electric conţine un exces de electroni, este normal ca el să aibă şi un anumit potenţial electric. Spre deosebire însă de cazul studiat în capitolul I, unde electronii care dădeau potenţialul erau îngrămădiţi într-un corp izolat şi prin aceasta studiul se referea la un aspect mai mult static, aici electronii sînt într-o deplasare continuă, aşa încît în fiecare moment electronii care se găsesc într-o anumită porţiune a conductorului sînt înlocuiţi cu alţii, care se găsesc în altă porţiune. Avînd în vedere acest aspect dinamic, se pune întrebarea dacă se poate vorbi de potenţial atunci cînd toţi electronii execută o mişcare de translaţie?

Pentru a răspunde la această întrebare, se vor arăta fenomenele care se petrec într-un conductor, a cărei secţiune se poate vedea în fig. 23, format dintr-o bară metalică AB, care are la distanţele 1/4 şi 3/4 din lungimea lui cîte o sferă (S_1 şi S_2), legate de conductor prin găuri foarte subţiri şi străbătut de un curent electric de la A la B.

Pentru simplificare se va face abstracţie de *ciocnirile* electronilor veniţi din afară cu electronii planetari, reţinînd numai din prezentarea anterioară că electronii veniţi din afară pierd din energia lor cinetică cantităţi proporţionale cu lungimea porţiunii de conductor parcursă. Se va face de asemenea abstracţie totală de electronii liberi existenţi în conductor (electronii de ionizare) ceea ce nu alterează cu nimic valabilitatea concluziilor care se vor trage, deoarece s-a arătat anterior că ciocnirile cu electronii liberi nu sînt însoţite de

Scanned with OKEN Scanner

pierdere de energie cinetică. Se mai presupune că în timpul parcurgerii conductorului, electronii pierd toată energia lor cinetică. (Nici această simplificare nu eronează concluziile, deoarece în realitate, la capătul *A*, electronii au o energie cinetică mai mare, iar la capătul *B* o energie cinetică mai mică. Energia cinetică în cazul de față nu este altceva decît diferența dintre acestea două). In fine se va preciza că, deși toți electronii au un sens general de deplasare — de la *A* spre *B* — drumul lor nu este drept ci frînt (v. fig. 24) datorită ciocnirilor cu alți electroni.

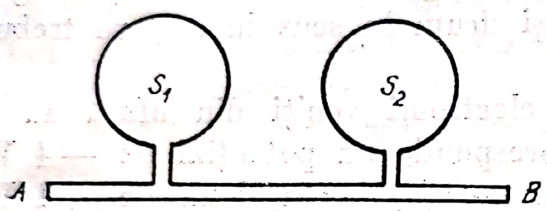


Fig. 23. Conductor format dintr-o bară metalică care are la distanțele 1/4 și 3/4 din lungimea lui cîte o sferă

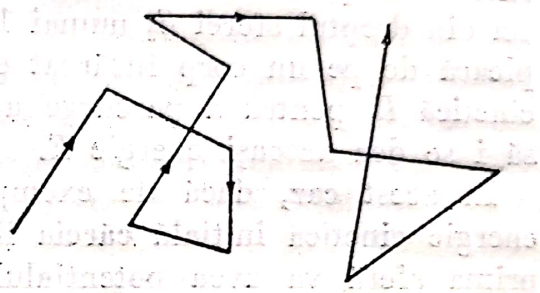


Fig. 24. Schematizarea drumului real al unui electron într-un conductor

In realitate, la capătul *B* al conductorului, (fig. 23) nu ajung electronii care au intrat pe la capătul *A*. In timpul ciocnirilor, aceștia cedează energia lor celor pe care îi ciocnesc ș.a.m.d. Electronii care au ciocnit rămîn pînă la o nouă ciocnire ca electroni liberi sau pot rămîne chiar un timp mai îndelungat ca electroni planetari, pe orbitele atomilor sau ionilor. Energia este deci transmisă din electron în electron de la *A* la *B*. Fiecare electron, care se va studia va fi prin urmare unul din electronii care în acel moment sînt *purtătorii* energiei. In consecință fig. 24 reprezintă aspectul deplasării energiei cinetice a fiecărui electron venit din afară, fiecare fragment liniar reprezentînd drumul unui astfel de electron.

Din cauza mișcărilor reprezentate în fig. 24, electronii din dreptul găurilor sferelor S_1 și S_2 (fig. 23) pot pătrunde în ele. Dacă primul electron care intră în fiecare sferă nu întîmpină nici o opoziție, nu același lucru se va întîmpla însă și cu următorii. Intr-adevăr, celui de al doilea electron i se opune forța de repulsie a electronului deja existent, care este mărită încă de energia cinetică pe care o are. Pentru învingerea acestei opoziții, al doilea electron își consumă o parte din energia lui cinetică, transformînd-o în energie potențială. In același timp însă, prezența lui împiedică mișcările celuilalt și ca urmare și acesta își transformă o cantitate (egală cu a electronului nou venit) din energia lui cinetică în energie potențială.

Fenomenele se petrec în continuare asemănător, pînă în momentul cînd, pentru a putea pătrunde în sferă, un electron oarecare trebuie

Scanned with OKEN Scanner

să-şi transforme în energie potenţială toată energia cinetică pe care o are. Din acest moment nu mai pot pătrunde şi alţi electroni, deoarece ar trebui să transforme în energie potenţială o cantitate de energie cinetică mai mare decît cea pe care o au.

Prin urmare fiecare sferă a căpătat un anumit potenţial.

Pentru determinarea valorii acestor potenţiale va trebui să se ţină seamă de premizele observărilor experimentale. Astfel, electronii care sînt în dreptul sferei S_1 mai au numai 3/4 din energia iniţială, iar cei din dreptul sferei S_2 numai 1/4. Pe de altă parte, dacă un electron pleacă de pe un corp încărcat electric negativ cu o anumită energie cinetică E, pentru a parcurge acelaşi drum în sens invers, va trebui să i se dea aceeaşi energie E.

In acest caz, dacă de exemplu electronii veniţi din afară au o energie cinetică iniţială căreia îi corespunde un potenţial de — 4 V, prima sferă va avea potenţialul de — 3 V, iar a doua de — 1 V.

Presupunînd că cele două sfere îşi micşorează volumul din ce în ce mai mult, se poate afirma că potenţialele lor vor rămîne aceleaşi, căci volumul nu influenţează de loc aceste fenomene; cînd volumele vor fi infinit mici, reduse la porţiuni punctiforme ale suprafeţei conductorului, potenţialele lor vor rămîne aceleaşi.

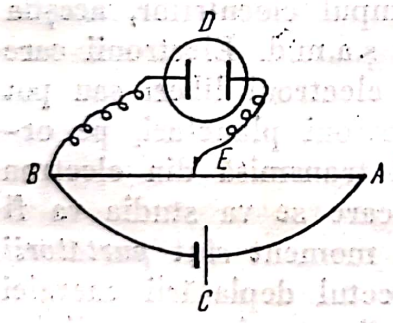


Fig. 25. Schema unui potenţiometru:
A—B — firul potenţiometric; C — sursa de curent; D — celula electrolitică; E — contact alunecător

Generalizînd se poate afirma acum că fiecare porţiune a suprafeţei unui conductor străbătut de un curent electric îşi are potenţialul ei propriu. Diferenţa de potenţial dintre un capăt al conductorului şi un punct oarecare de pe suprafaţa lui, sau dintre două puncte oarecare de pe suprafaţa lui, este direct proporţională cu lungimea porţiunii de conductor cuprinsă între acestea. Ea se mai numeşte cădere de potenţial şi reprezintă energia cinetică pe care electronii în mişcare o pierd parcurgînd porţiunea respectivă de conductor.

Aceste fenomene au fost folosite cu succes de electrotehnică şi electrochimie în general şi de polarografie în special.

Una din condiţiile fundamentale ale polarografiei este aplicarea la electrozii celulei de electroliză a unei tensiuni uniform crescătoare. Pentru îndeplinirea acestei condiţii, polarografia foloseşte un dispozitiv numit potenţiometru, reprezentat schematic în fig. 25. El se compune din firul potenţiometric AB, care trebuie să fie perfect calibrat şi omogen, la capetele căruia se leagă polii sursei de curent C. Celula electrolitică D se leagă cu un electrod la capătul B şi cu celălalt

Scanned with OKEN Scanner

electrod la contactul alunecător *E*, care, deplasîndu-se de-a lungul firului potenţiometric de la *B* către *A*, face ca tensiunea aplicată să fie din ce în ce mai mare.

§ 14. Polarograful

Pentru ca toate operaţiile proprii metodei de analiză polarografică să fie făcute automat, realizîndu-se prin aceasta pe lîngă o uşurare considerabilă a lucrului şi o mărire sensibilă a exactităţii rezultatelor, profesorul ceh Jaroslav Heyrovski, inventatorul metodei, a construit în anul 1925, în colaborare cu M. Shikata, primul polarograf, al cărui principiu a fost folosit apoi la construirea unei serii de modele. In cele ce urmează se va descrie numai polarograful obişnuit, model Heyrovsky, deoarece acesta este actualmente cel mai răspîndit în ţara noastră.

Polarograful se compune din:

— aparatul propriu-zis;

— galvanometrul cu regulatorul de sensibilitate şi lampa lui;

— dispozitivul de electroliză.

Aparatul propriu-zis (fig. 26) este format dintr-un cadru de aluminiu, deasupra căruia sînt montate:

— bornele pentru: acumulator *1*, *2*, elementul normal Weston *3*, *4*, anod *5*, catod *6*, reductorul de sensibilitate al galvanometrului *7*, *8* şi priza de pămînt *9*;

— fixatorul tamburului fotografic *11*;

— butoanele pentru: comutatorul polarizării electrozilor *10*; comutatorul tensiunilor sîrmei potenţiometrice *12*; reostatul pentru reglarea tensiunii *13*; compensatorul curentului de încărcare *14*;

— piuliţa pentru deblocarea tamburului fotografic *15*; contactul alunecător *16*;

— pîrghiile întrerupătoarelor pentru: acumulator *17*, lampa absciselor *18*, lampa galvanometrului *19* şi motor *20*;

— tasterele potenţiometrice *21*; motorul electric *22*; piuliţa de fixare a regulatorului de viteză *23*; pîrghia regulatorului de viteză *24*; dispozitivul de transmitere a mişcării *25*; firul potenţiometric *26* şi contactele de frecare *27*, lampa absciselor *28* cu întrerupătorul automat *31*; tamburul fotografic *29*; voltmetrul de control *30* şi suportul reculant al tamburului fotografic *33*.

Sub cadru sînt montate (fig. 27):

— întrerupătorul *5*;

— comutatorii pentru: polarizarea electrozilor *1*, schimbarea tensiunii sîrmei potenţiometrice *2*;

— reostatele pentru: reglarea tensiunii la capetele sîrmei potenţiometrice *3* şi compensarea curentului de încărcare *4*;

Scanned with OKEN Scanner

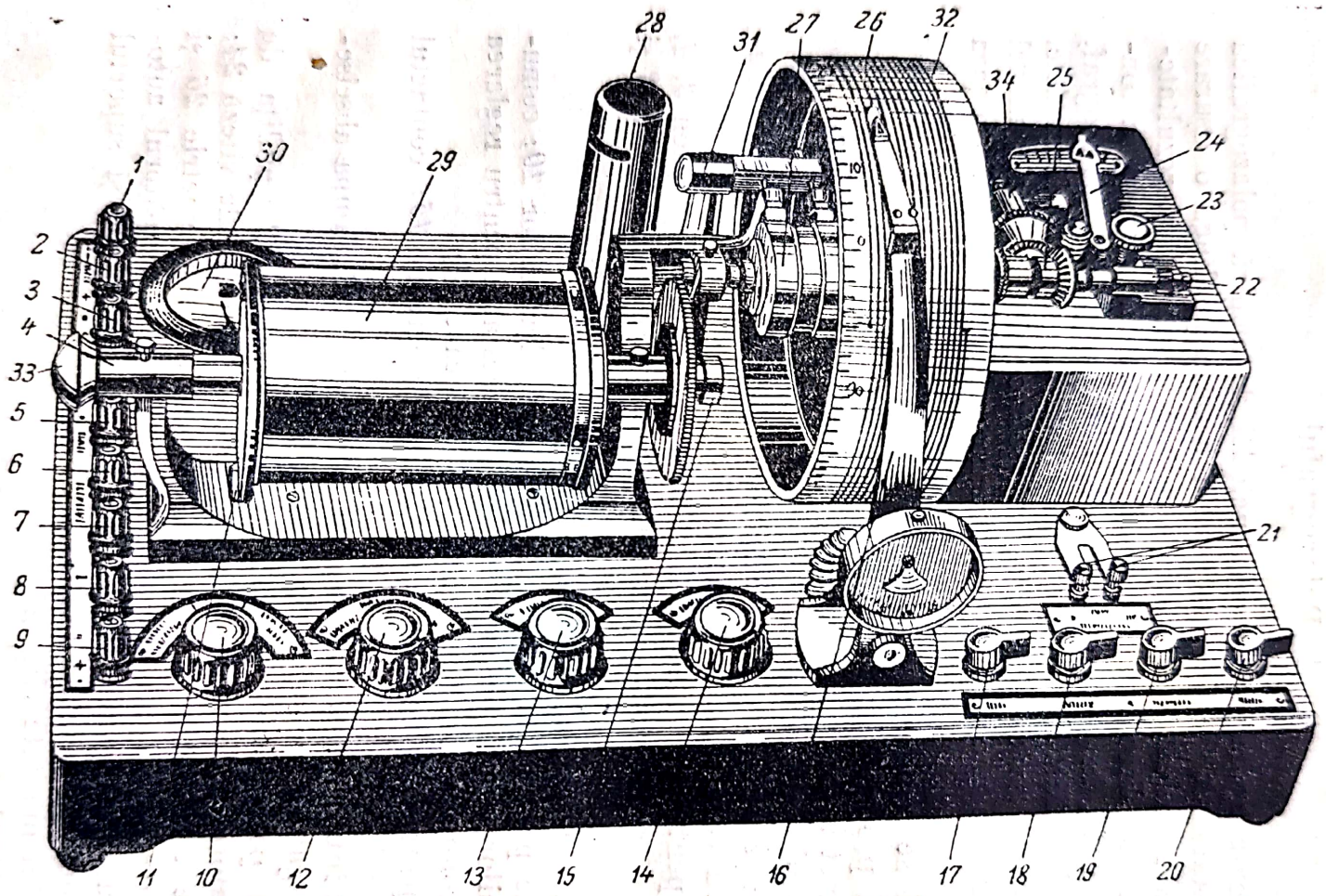


Fig. 26. Polarograful:

1 — borna—acumulator; *2* — borna+acumulator; *3* — elementul normal+Weston; *4* — elementul normal—Weston; *5* — borna anod; *6* — borna catod; *7*, *8* — bornele reductorului de sensibilitate al galvanometrului; *9* — priza de pămînt; *10* — comutatorul polarizării electozilor; *11* — pana de fixare a tamburului fotografic; *12* — comutatorul tensiunilor sîrmei potenţiometrice; *13* — reostatul pentru reglarea tensiunii; *14* — compensatorul curentului de încărcare; *15* — piuliţa de deblocare a tamburului fotografic; *16* — contactul alunecător; *17* — întrerupătorul acumulatorului; *18* — întrerupătorul lămpii absciselor; *19* — întrerupătorul lămpii galvanometrului; *20* — întrerupătorul motorului; *21* — tasterele potenţiometrice; *22* — motorul electric; *23* — piuliţa de fixare a regulatorului; *24* — pîrghia regulatorului de viteză; *25* — angrenaj pentru transmiterea mişcării; *26* — firul potenţiometric; *27* — contactele de frecare; *28* — lampa absciselor; *29* — tamburul fotografic; *30* — voltmetrul de control; *31* — întrerupătorul automat al lămpii absciselor; *32* — cilindrul izolant al tamburului potenţiometric; *33* — suport reculant al tamburului fotografic; *34* — maneta de comandă a sensului mişcării

— rezistențele pentru: compensarea curentului de încărcare (R_1) și (R_2); schimbarea tensiunii sîrmei potențiometrice (R_3) și (R_4); protejarea galvanometrului cînd se fac determinări potențiometrice;

— toate sîrmele de legătură.

Descrierea pieselor polarografului propriu-zis, a rolului și funcționării lor. Motorul electric 22 (fig. 26) este acela care asigură automatismul creșterii uniforme a tensiunii aplicate electrozilor celulei

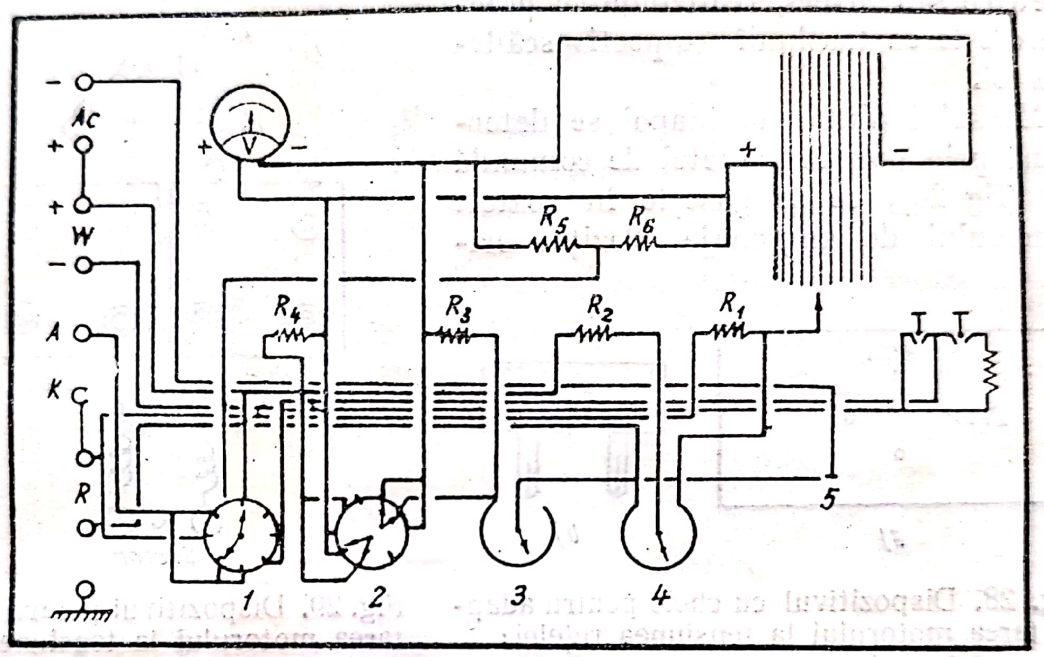


Fig. 27. Schema legăturilor polarografului:

Ac — acumulator; *W* — element Weston; *A* — anod; *K* — catod; *R* — reductorul de sensibilitate; *1* — comutator pentru polarizarea electrozilor; *2* — comutator pentru schimbarea tensiunii sîrmei potențiometrice; *3* — reostat pentru reglarea tensiunii; *4* — reostat pentru compensarea curentului de încărcare; *5* — întrerupător; R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 — rezistențe

electrolitice, precum și al înregistrării grafice a variațiilor curentului în funcție de tensiunea aplicată. El este un motor în scurt circuit și funcționează numai cu curent alternativ la 110—120 V sau 220 V. Adaptarea la tensiunea rețelei se face prin schimbarea unei chei (fig. 28) sau a legăturilor la bornele respective (fig. 29).

Ambele dispozitive sînt confecționate din material izolant montate sub cadru, pe carcasa motorului.

Turația motorului poate fi modificată (relativ puțin) cu ajutorul unui dispozitiv centrifug montat pe axul rotorului și manevrat cu ajutorul unei pîrghii avînd forma unui ac indicator 24 (fig. 26). Rotirea ei spre dreapta mărește turația. La ultimele modele această manetă este montată direct pe motor și nu se poate ajunge la ea decît după demontarea carcasei metalice, care acoperă motorul.

Transmiterea mișcării la tamburul potențiometric se face în același timp cu demultiplicarea prin intermediul unui șurub fără sfîrșit, fixat

prin înţepenire pe un ax vertical. Acesta are la capătul inferior (în interiorul carcasei motorului) o roată dinţată, acţionată de axul motorului, care are, pe porţiunea respectivă, tot forma unui şurub fără sfîrşit.

Şurubul fără sfîrşit al axului vertical este cuplat cu axul tamburului potenţiometric prin intermediul unui sistem de angrenaje care face posibilă rotirea acestuia în sensul înfăşurării sîrmei potenţiometrice sau invers, realizîndu-se practic creşterea tensiunii, respectiv scăderea ei.

Mersul înainte sau înapoi se determină prin poziţia manetei de comandă *34* (fig. 26), ce se găseşte în spatele sistemului de angrenaje. Poziţia orizontal spre dreapta este pentru mersul înainte, cea vertical în sus decuplează motorul, iar cea orizontal spre stînga este pentru mersul înapoi.

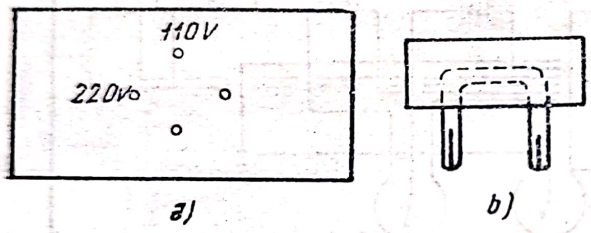


Fig. 28. Dispozitivul cu cheie pentru adaptarea motorului la tensiunea reţelei:
a — suportul; *b* — cheia

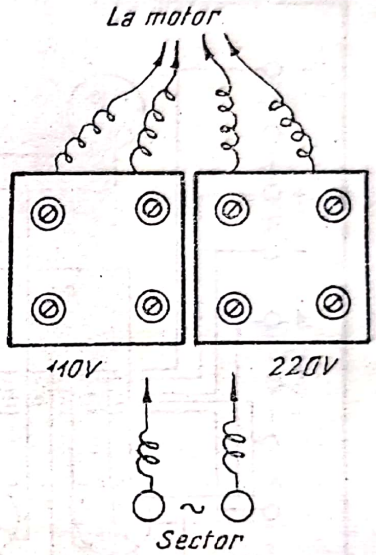


Fig. 29. Dispozitivul pentru adaptarea motorului la tensiunea reţelei prin schimbarea legăturilor la borne

Tamburul potenţiometric este piesa care, acţionată de motor, furnizează celulei electrolitice o tensiune uniform variată. El nu este o sursă de curent propriu-zisă, deoarece nu produce electricitate, însă îşi poate îndeplini funcţia dacă este alimentat de un acumulator.

Tamburul potenţiometric este realizat prin bobinarea a 19 spire de sîrmă de rezistenţă perfect calibrată *26* (fig. 26) pe un cilindru din material izolant *32* (fig. 26). Pe marginea stîngă acesta este împărţit în 100 diviziuni, spaţiul dintre două gradaţii reprezentînd o sutime din lungimea unei spire.

Fig. 30, detaliul *a*, reprezintă o secţiune în tamburul potenţiometric, cu ambreiajul în partea dreaptă şi contactele de frecare în partea stîngă.

Cilindrul izolant *1* este montat pe un manşon metalic 2 care serveşte în acelaşi timp ca piesă a ambreiajului şi suport al contactelor. Cuiul *3* serveşte la antrenarea în mişcare a tamburului.

Manşonul se poate roti liber în jurul axului de oţel *4* şi are fixată în interiorul cilindrului apărător *5* o serie de garnituri *6* de tipul plăcilor de ferodou. Pe ax este montat solidar, prin cuiul *7*, manşonul fix al dispozitivului de cuplare şi decuplare *8*, prevăzut cu un filet

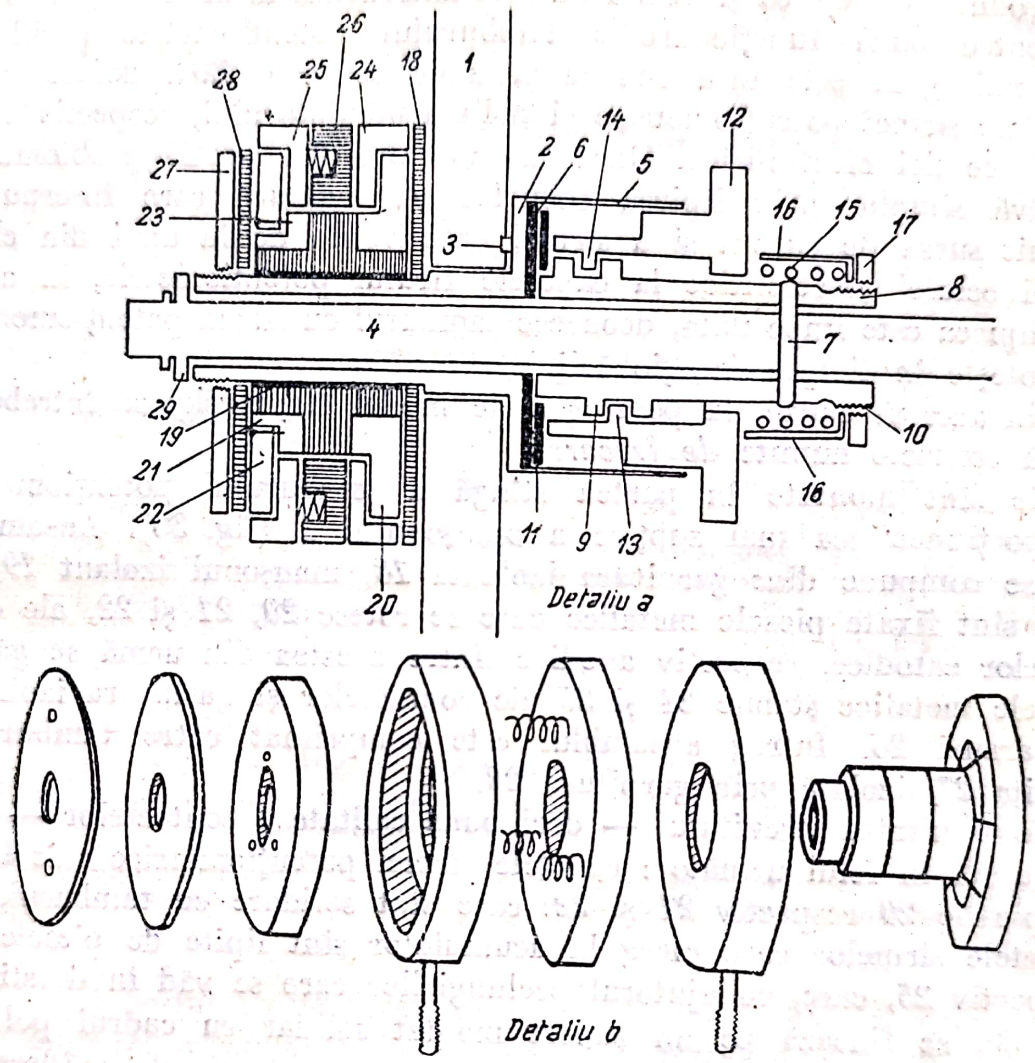


Fig. 30. Tamburul potenţiometric:

Detaliul a — secţiunea în tamburul potenţiometric cu ambreiajul şi contactele de frecare; *1* — cilindrul izolant; *2* — manşonul tamburului potenţiometric; *3, 7, 13, 14* — cuie; *4* — axul tamburului potenţiometric; *5* — cilindrul manşonului tamburului, apărător al ambreiajului; *6* — garnitura fixă a ambreiajului; *8* — manşonul fix al ambreiajului; *9* — filet cu pasul mare; *10* — filet cu pasul mic; *11* — garnituri mobile de ambreiaj; *12* — manşonul de ambreiere; *15* — arcul ambreiajului; *16* — apărătorul arcului; *17* — piuliţa de asamblare; *18, 28* — garnituri izolante; *19* — manşon izolant; *20* — piese rotatoare a contactului catodic; *21, 22* — piesa rotatoare a contactului anodic; *23* — şuruburi de fixare şi contact; *24, 25* — piesele stabile ale contactelor catodice şi anodice; *26* — garnitură izolantă cu arcuri; *27* — piuliţă de fixare a contactelor de frecare; *28* — garnitura izolantă; *29* — coroana axului tamburului potenţiometric; *Detaliul b* — succesiunea pieselor contactelor de frecare

cu pasul mare *9* şi altul cu pasul mic *10*. Pe acest manşon se mai găsesc o serie de garnituri mobile de ambreiaj *11*, manşonul de ambreiere *12* cu cuiele *13* şi *14*, arcul ambreiajului *15*, apărătorul arcului *16* şi piuliţa de asamblare *17*.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de ambreiare în mişcare a tamburului este simplu: cînd se înşurubează manşonul *12*, el apasă garniturile mobile *11* peste cele fixe *6*, solidarizînd tamburul cu axul *4*, care funcţionează şi ca ax de transmitere a mişcării de rotaţie. Cînd se deşurubează manşonul *12*, se produce debreierea şi axul *4* nu mai antrenează în mişcare tamburul.

Pentru buna funcţionare a tamburului potenţiometric problema cea mai grea este însă realizarea unor contacte fără defect între capetele sîrmei potenţiometrice şi polii acumulatorului, respectiv electrozii celulei electrolitice. Dacă în montajul din fig. 25 problema se rezolvă simplu, prin lipirea sîrmelor de legătură care înserau în circuit sursa de curent şi a sîrmei care venea de la unul din electrozii celulei electrolitice la capetele firului potenţiometric, în acest caz lipirea este imposibilă, deoarece tamburul cu sîrma potenţiometrică se roteşte în timpul funcţionării.

Din această cauză, la polarografele model Heyrovsky se întrebuinţează contacte numite *de frecare*.

Ele sînt montate în partea stîngă a tamburului potenţiometric, pe porţiunea cea mai subţire a manşonului *2* (fig. 30). Ansamblul lor se compune din: garnitura izolantă *18*, manşonul izolant *19*, pe care sînt fixate piesele metalice care se rotesc *20*, *21* şi 22, ale contactelor catodice, respectiv anodice. Intre acestea din urmă se găsesc piesele metalice stabile *24* şi *25* ale contactelor şi garnitura izolantă, cu arcuri *26*. Intreg ansamblul este comprimat către tambur de piuliţa *27*, izolată prin garnitura *28*.

Continuitatea circuitului — deci buna calitate a contactelor — este asigurată în felul următor: capetele sîrmei potenţiometrice sînt lipite la piesele *20* respectiv *21* şi *22*, care sînt solidare cu tamburul, iar capetele sîrmelor care merg la acumulator sînt lipite de piesele *24*, respectiv *25*, care, cu ajutorul prelungirilor care se văd în detaliul *b* fig. 30, se fixează pe un suport montat solidar cu cadrul polarografului. Din detaliile *a* şi *b* fig. 30, se vede că piesele solidare cu tamburul sînt mai mici, iar piesele solidare cu cadrul sînt mai mari şi prevăzute cu locaşuri în care intră primele. Datorită presiunii exercitate de arcurile garniturii izolante *26*, piesele solidare cu cadrul sînt împinse către celelalte şi astfel, în timpul rotirii tamburului contactele electrice sînt realizate prin frecarea celor două perechi de suprafeţe metalice. (Aceasta oferă şi avantajul că, prin frecare, suprafeţele care trebuie să fie în contact se curăţă automat de eventualul oxid depus pe ele. In acest scop, piesele solidare cu tamburul sînt prevăzute pe feţele de frecare cu o serie de şanţuri, cu ajutorul cărora să fie colectată şi îndepărtată pulberea de oxid).

Sîrma care merge la unul din electrozii celulei este lipită la piesa *25* (fig. 30).

Scanned with OKEN Scanner

Sîrma care duce la celălalt electrod este lipită la aşa-numitul contact alunecător. In timpul cînd tamburul potenţiometric se roteşte, acesta este aşezat *călare* pe sîrma potenţiometrică şi — deoarece aceasta este înfăşurată în spirală pe tambur — contactul alunecător se deplasează de-a lungul ei de la un capăt către celălalt.

Contactul alunecător este format dintr-un braţ metalic, mobil în jurul unui ax orizontal, orientat din faţă spre spatele aparatului. La partea superioară, pe capătul liber, sînt fixate două lame metalice suprapuse şi uşor arcuite, fiecare fiind prevăzută cu cîte o adîncitură în formă de şea, care alunecă pe sîrma potenţiometrică.

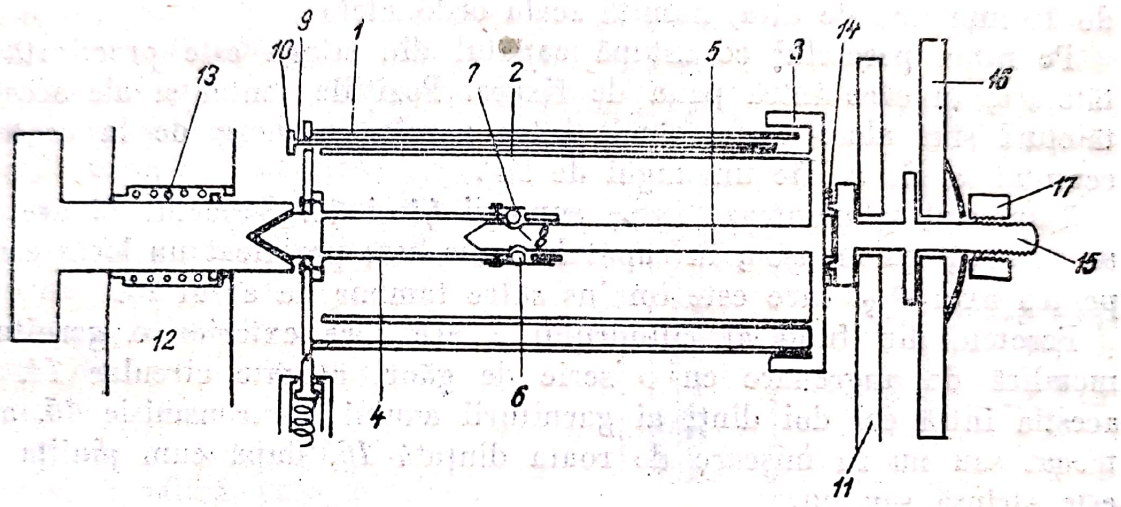


Fig. 31. Tamburul fotografic:

1 — cilindrul exterior; *2* — cilindrul interior; *3* — manşonul cu gradaţie al cilindrului; *4* — axul cilindrului exterior; *5* — axul cilindrului interior; *6* — bile de fixare; *7* — arcuri lamelare; *8* — şanţul circular al axului; *9* — obturator; *10* — butonul pentru manevrarea obturatorului; *11, 12* — suporţii tamburului; *13* — arc; *14* — garnitura de angrenare a tamburului; *15* — garnitura axului de transmisie; *16* — roata dinţată; *17* — piuliţa de cuplare a roţii dinţate cu axul de transmisie

Pe axul braţului este fixat un sector de roată dinţată, care transmite mişcarea acestuia unui indicator ce se roteşte în faţa unui cadran circular cu 19 gradaţii. Indicatorul este semifix pe axul său, pentru a putea fi reglat şi are rostul de a indica pe ce spiră a sîrmei potenţiometrice se află contactul alunecător.

Tamburul fotografic (fig. 31) este piesa în interiorul căreia se află hîrtia fotosensibilă pe care se înregistrează rezultatele analizei. In acelaşi timp, prin particularităţile sale de construcţie, el asigură înregistrarea automată a tensiunii aplicate celulei electrolitice, cu ajutorul lămpii absciselor, şi a variaţiilor curentului de electroliză, cu ajutorul galvanometrului şi lămpii acestuia.

El se compune din doi cilindri concentrici *1* şi 2, care închid între ei un spaţiu ferit de lumină. Cilindrul interior 2 are în partea dreaptă un manşon *3* pe care sînt marcate 19 diviziuni (scala absciselor).

Fiecare cilindru este închis la cîte un cap cu un perete metalic, în care este fixat cîte un ax *4* şi *5*. Axul *4* este gol în interior şi are la capătul dinăuntrul cilindrului două orificii conice, în care se găsesc două bile de oţel *6*, presate spre interior de două arcuri lamelare *7*. Axul *5* este plin şi are la capătul interior un şanţ circular *8*. Cînd cei doi cilindri se introduc unul în altul, bilele *6* intră în şanţul *8*, fixînd cilindrii. Cilindrul *1* are o fantă care se poate închide sau deschide cu ajutorul obturatorului *9*, manevrat exterior prin intermediul butonului *10*.

De-a lungul fantei este marcată o scală cu 10 gradaţii la distanţă de 10 mm una de alta, numită scala ordonatelor.

Pe rama peretelui ce astupă capătul din stînga este practicată o tăietură, în care intră pana de fixare. Poziţiile fantei şi ale acestei tăieturi sînt alese astfel, încît între razele ce merg de la centrul cercului la ele să fie un unghi de 90°.

Tamburul se montează între suporţii *11* şi *12*. Suportul *12* are un ax reculant cu manşon, în capătul căruia este practicat un locaş conic pentru axul *4* şi care este împins către tambur de arcul *13*.

Peretele din fund al cilindrului *2* are spre exterior o garnitură metalică de angrenare cu o serie de găuri aşezate circular *14*. In aceştia intră cei doi dinţi ai garniturii axului de transmisie *15*, antrenat sau nu în mişcare de roata dinţată *16*, după cum piuliţa *17* este strînsă sau nu.

Cilindrul exterior *1* este fix şi are la capătul dinspre manşonul *3* un reper pentru determinarea locului unde începe curba pe hîrtia fotografică, iar cilindrul interior este mobil în jurul axului său şi are o clemă, pentru fixarea hîrtiei fotografice.

Transmiterea mişcării de la axul tamburului potenţiometric la tamburul fotografic este redusă cu ajutorul roţii dinţate *16* aşa fel, încît atunci cînd tamburul potenţiometric a făcut 19 ture complete, cel fotografic să facă numai o singură tură, iar diametrul cilindrului interior *2* este astfel ales, încît, în cursul acestei mişcări să perinde prin faţa fantei cilindrului *1*, 19 cm hîrtie fotosensibilă.

Se ştie că pe tamburul potenţiometric sînt înfăşurate exact 19 spire ale sîrmei potenţiometrice. Din cele arătate la începutul acestui capitol se poate spune că, dacă la capetele sîrmei potenţiometrice se aduce o tensiune de 3,8 V, de-a lungul fiecărei spire va fi o cădere de tensiune de $\frac{3,8}{19} = 0,2$ V; între un capăt al potenţiometrului şi sfîrşitul primei spire va fi 0,2 V, iar între acelaşi capăt şi sfîrşitul spirelor a 3-a şi a 8-a, a 12-a etc. vor fi respectiv 0,6 V, 1,6 V, 2,4 V etc. Dar prin construcţia tamburului fotografic, atunci cînd tamburul potenţiometric s-a rotit o singură dată, adică contactul alunecător a parcurs o spiră a sîrmei, prin faţa fantei cilindrului *1* s-a

Scanned with OKEN Scanner

deplasat 1 cm hîrtie fotosensibilă. De aici se trage concluzia că 1 cm lungime pe hîrtia fotosensibilă corespunde la o diferenţă de potenţial de 0,2 V. Iată deci că măsurînd în centimetri distanţa de la începutul polarogramei (hîrtia pe care s-au înregistrat rezultatele) pînă la un anumit punct care interesează (de exemplu punctul la care s-a produs o creştere a curentului de electroliză), în sensul lungimii acesteia şi înmulţind rezultatul cu 0,2 se obţine tensiunea la care s-a produs fenomenul care interesa.

Calcularea este cu atît mai simplă, cu cît aparatul marchează automat, cu ajutorul lămpii absciselor, sfîrşitul fiecărei turaţii complete a tamburului potenţiometric, printr-o aşa-numită linie de abscisă (v. fig. 36).

Lampa absciselor se compune dintr-un bec *mignon*, înşurubat într-o dulie fixată pe cadru şi acoperită de o carcasă metalică, care are în partea superioară o fantă orizontală, prin care se poate proiecta lumina pe toată fanta tamburului fotografic. Lampa absciselor are două întrerupătoare, unul care se manevrează cu mîna şi altul automat.

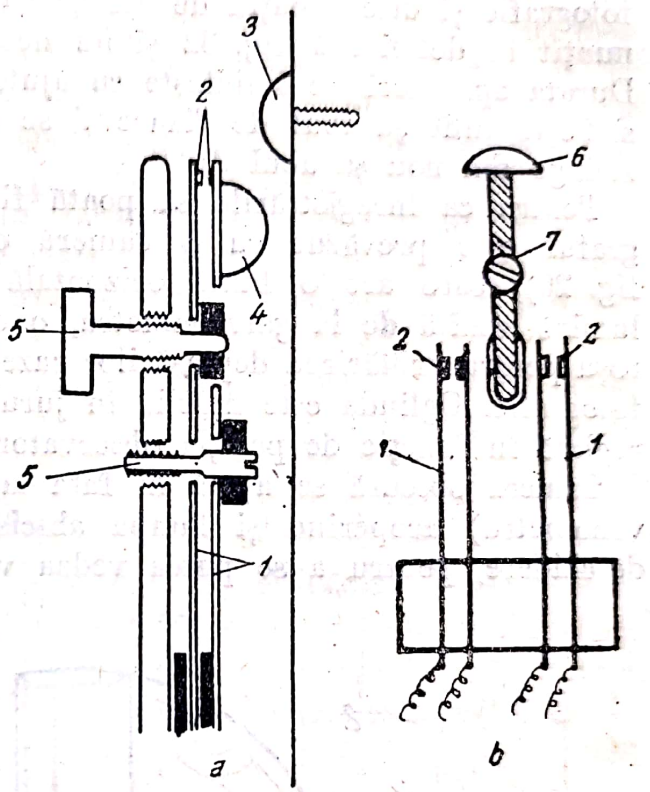


Fig. 32. Intrerupătorul automat al lămpi absciselor

Detaliul a: 1 — lame metalice; *2* — contacte inoxidabile; *3* — nit semisferic; *4* — corp semicilindric; *5* — şuruburi de reglare; *6* — şurub de reglare; *7* — şurubul de fixare; *a* — model mai vechi; *b* — model nou

Intrerupătorul automat (fig. 32) este compus — la aparatele mai vechi — din două lame metalice *1*, prevăzute cu contacte inoxidabile *2*, fixate izolat pe cadru, foarte aproape de tamburul potenţiometric şi paralele cu planul de rotire al acestuia.

Pe marginea tamburului este fixat un nit semisferic *3* iar pe lama dinspre el a întrerupătorului un corp semicilindric *4*, aşa fel aşezate, încît, ori de cîte ori contactul alunecător se găseşte pe potenţiometru în dreptul gradaţiei zero, adică la începutul unei spire (respectiv sfîrşitul celei anterioare), nitul împinge corpul semicilindric şi cele două lame, atingîndu-se prin contactele inoxidabile, închid circuitul, aprinzînd lampa absciselor.

Scanned with OKEN Scanner

Durata aprinderii se stabileşte apropiind sau depărtînd cele două lame, cu ajutorul şuruburilor *5*, în funcţie de luminozitatea becului şi viteza de rotire a tamburului.

La modelele cele mai recente, întrerupătorul automat al lămpii absciselor este montat pe cadru la partea inferioară a tamburului fotografic şi diferă puţin de cel descris anterior. El este arătat amănunţit în detaliul *b* fig. 32 şi nu necesită o descriere suplimentară. Durata aprinderii se stabileşte cu ajutorul şurubului de reglare *6* (se slăbeşte întîi şurubul de fixare *7* se reglează şurubul *6* şi apoi se strînge din nou şurubul 7).

Pentru ca înregistrările să poată fi făcute şi pe lumină, polarograful este prevăzut cu o cameră obscură mobilă (nu apare în fig. 26), care are o fantă orizontală pentru pătrunderea razei de lumină venită de la galvanometru, o oglindă şi o fereastră cu geam roşu pentru urmărirea deplasărilor razei de-a lungul fantei tamburului fotografic. Oglinda este mobilă în jurul unui ax orizontal şi poate fi reglată în funcţie de poziţia observatorului.

Camera obscură se aşază în faţa tamburului fotografic (spre galvanometru) acoperind şi lampa absciselor. In stînga — jos are o deschidere, pentru a se putea vedea voltmetrul.

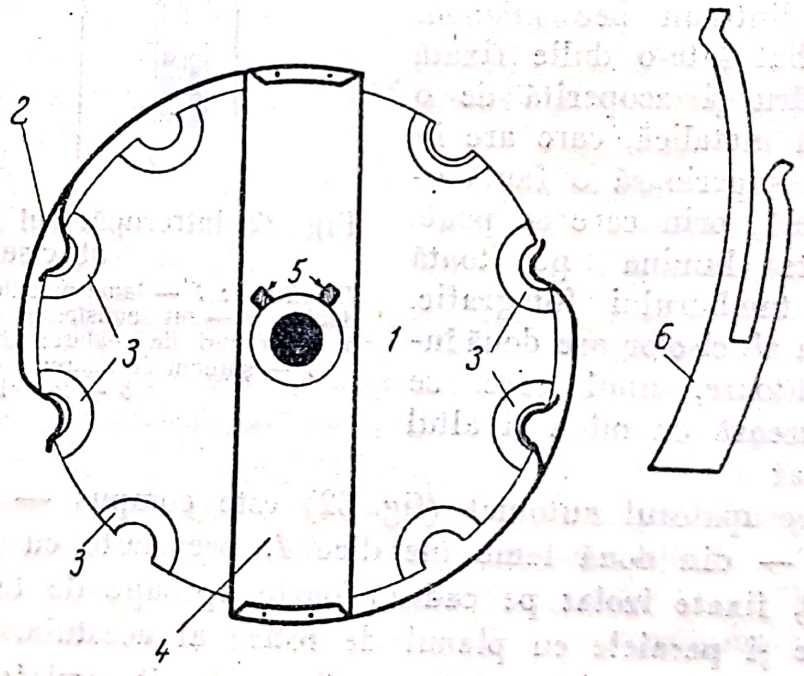


Fig. 33. Comutator:

1 — bloc din material izolant; *2* — lame de contact; *3* — armătură metalică de contact; *4* — portlame din material izolant; *5* — şuruburi; *6* — lamă de contact

Voltmetrul de control serveşte la cunoaşterea tensiunii aplicate la capetele sîrmei potenţiometrice. El este de tipul obişnuit, cu bobină mobilă, avînd scala gradată pînă la 5 V. Este aşezat în partea anterioară — stîngă a cadrului (v. fig. 26 şi 27), montat în paralel pe

Scanned with OKEN Scanner

sîrma potenţiometrică şi poate fi reglat cu ajutorul unui şurub fals, care se găseşte pe carcasă, în dreptul axului de rotaţie al indicatorului.

Comutatoarele, aşezate sub cadru, sînt de tipul indicat în fig. 33. Se deosebesc două feluri de comutatoare: unele care fac cîte două comutări pentru fiecare poziţie şi altele care fac cîte o singură comutare pentru fiecare poziţie. Ele sînt formate dintr-un bloc de material izolant *1*, în care sînt încastrate *10* armături de contact, metalice, *3*. Port-lamele *4* sînt fixate cu ajutorul şuruburilor *5* la capătul inferior al unui ax metalic ce străbate blocul izolant. La celălalt capăt al acestuia se fixează — tot prin cîte două şuruburi — butoanele de manevrare, care apar deasupra cadrului.

La primul tip de comutatoare, port-lamele *4* sînt făcute din material izolant şi au la fiecare cap cîte o lamă de contact cu un picior mai lung şi altul mai scurt *6*. Ele scurtcircuitează cîte două armături de contact alăturate *3*.

La al doilea tip de comutatoare, portlamele *4* sînt făcute din metal, au la fiecare cap cîte o lamă de contact cu cîte un singur picior şi scurtcircuitează două armături de contact opuse (acestea nu apar în fig. 33, care reprezintă un comutator de primul tip).

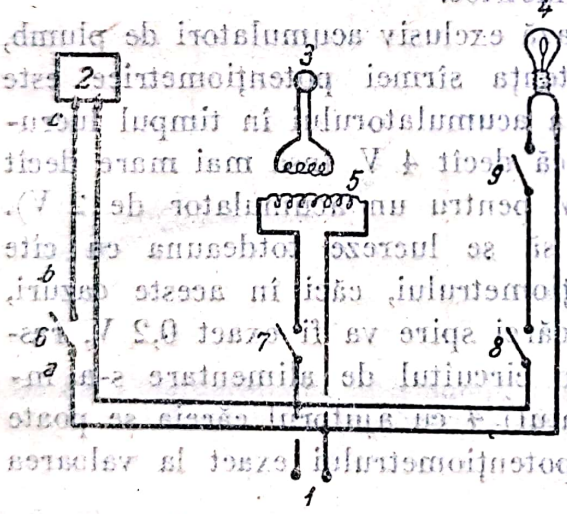


Fig. 34. Schema de principiu a circuitului de reţea:
1 — intrarea curentului; *2* — motorul electric; *3* — lampa galvanometrului; *4* — lampa absciselor; *5* — transformator pentru 6V; *6* — întrerupătorul motorului; *7* — întrerupătorul lămpii galvanometrului; *8* — întrerupătorul lămpii absciselor; *9* — întrerupătorul automat; *a*, *b*, *c* — puncte de control

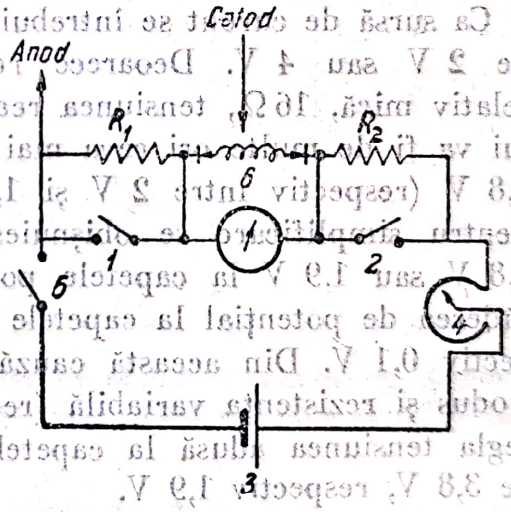


Fig. 35. Schema de principiu a circuitului de alimentare cu dispozitivul pentru schimbarea domeniului de tensiune la capetele potenţiometrului:
1, *2* — întrerupătoarele comutatorului; *3* — acumulator; *4* — reostat pentru reglarea tensiunii; *5* — întrerupătorul acumulatorului; *6* — potenţiometru; R_1 şi R_2 — rezistenţe de 16 Ω

Pentru a se putea adapta la diferite condiţii de lucru, polarograful este înzestrat cu diferite dispozitive şi circuite, realizate prin asamblarea unora din piesele descrise mai sus, la care se adaugă rezistenţele ce apar în fig. 27, cu ajutorul unor conductori de cupru izolaţi.

Scanned with OKEN Scanner

Circuitul de rețea. El cuprinde toate piesele alimentate de curentul alternativ al rețelei electrice și anume: motorul, lampa absciselor și lampa galvanometrului (aceasta din urmă va fi descrisă ulterior) împreună cu întrerupătoarele respective. Schema de principiu a legăturilor este simplă și se poate vedea în fig. 34.

Circuitul de alimentare, și dispozitivul pentru schimbarea domeniului de tensiune la capetele potențiometrului (fig. 35). El servește ca sursă de curent pentru celula electrolitică. Rezistențele de cîte 16 Ω R_1 și R_2, împreună cu comutatorul, care manevrează întrerupătoarele *1* și 2, formează dispozitivul pentru schimbarea domeniului de tensiune la capetele potențiometrului. Scala semicirculară din fața butonului, notată cu *sîrmă potențiometrică* are patru poziții notate astfel: singură; 16 Ω înainte; 16 Ω în urmă; 16 Ω înainte și în urmă.

La funcționarea normală a polarografului, indicatorul butonului *1* se găsește în dreptul poziției *singură;* întrerupătoarele *1* și *2,* sînt închise și scurtcircuitează rezistențele R_1 și R_2.

In această poziție — și pentru că rezistența conductorilor este foarte mică — tensiunea sursei de curent *3* se aplică aproape fără pierderi la capetele sîrmei potențiometrice.

Ca sursă de curent se întrebuințează exclusiv acumulatori de plumb, de 2 V sau 4 V. Deoarece rezistența sîrmei potențiometrice este relativ mică, 16 Ω, tensiunea reală a acumulatorului în timpul lucrului va fi de multe ori ceva mai mică decît 4 V, însă mai mare decît 3,8 V (respectiv între 2 V și 1,9 V pentru un acumulator de 2 V). Pentru simplificare se obișnuiește să se lucreze totdeauna cu cîte 3,8 V sau 1,9 V la capetele potențiometrului, căci în aceste cazuri, căderea de potențial la capetele fiecărei spire va fi exact 0,2 V, respectiv 0,1 V. Din această cauză, în circuitul de alimentare s-a introdus și rezistența variabilă (reostatul) *4* cu ajutorul căreia se poate regla tensiunea adusă la capetele potențiometrului exact la valoarea de 3,8 V, respectiv 1,9 V.

Sînt unele cazuri cînd interesează numai fenomenele care au loc la tensiuni cuprinse între 1 V și 1,9 V (sau mai rar 2 V și 3,8 V) și dacă s-ar lucra cu montarea obișnuită s-ar obține trepte prea îngrămădite (fig. 36, *a*). In aceste cazuri se așază butonul în poziția *16 Ω înainte.* Prin aceasta se deschide întrerupătorul *1,* iar rezistența R_1 nu mai este scurtcircuitată. Ca urmare, tensiunea acumulatorului se aplică unei rezistențe duble (R_1 + sîrma potențiometrică), așa încît la capetele sîrmei potențiometrice ajunge numai jumătate din tensiune, după cum se poate citi pe voltmetrul de control. (Tensiunea se va regla din nou cu ajutorul reostatului *4* la valoarea 0,95 V respectiv 1,9 V pentru a avea o cădere de potențial pe spiră exact 0,05 V;

Scanned with OKEN Scanner

respectiv 0,1 V). Trebuie subliniat însă că, deoarece anodul celulei electrolitice se leagă direct cu polul pozitiv al acumulatoarelor (v. fig. 35), atunci cînd contactul alunecător este pus pe începutul primei spire a potenţiometrului, tensiunea între electrozii celulei este

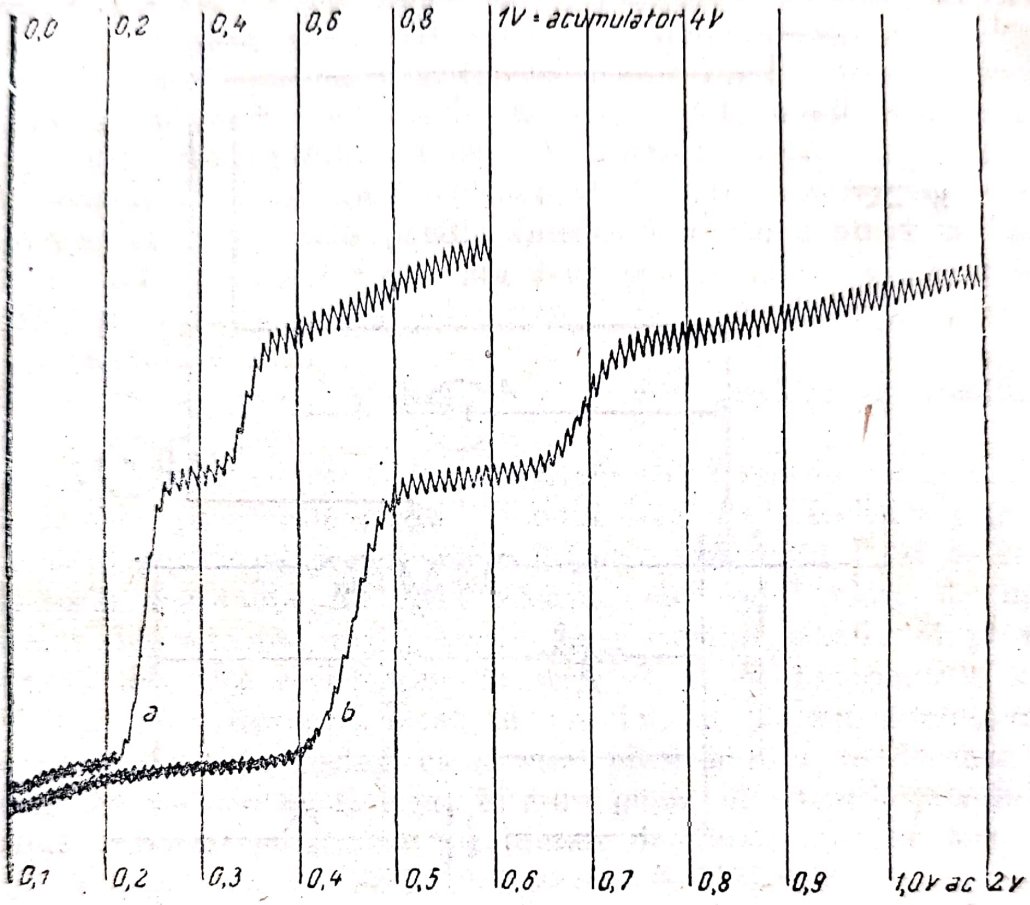


Fig. 36. Polarografierea unei soluţii care conţine plumb şi cadmiu cu acumulator de 4 V (curba *a*) şi cu acumulator de 2 V (curba *b*)

1 V (în cazul acumulatorului de 2 V). Plimbînd deci contactul de-a lungul sîrmei potenţiometrice, se pot obţine toate tensiunile cuprinse între 1 V şi 1,9 V.

Dacă se studiază fenomene care se petrec între 0 V şi 0,95 V, respectiv între 0 V şi 1,9 V, se aduce butonul în poziţia *16 Ω în urmă*, cînd întrerupătorul *1* se închide iar întrerupătorul 2 se deschide.

In fine, în poziţia *16 Ω înainte şi în urmă*, se poate lucra la o tensiune de 0,66—1,33 V, sau de 1,33—2,66 V, în funcţie de acumulator.

Dispozitivul descris aici are scopul de a alungi curba polarografică, atunci cînd trebuie să se obţină mai multe amănunte. Astfel, lucrînd cu un acumulator de 4 V, în poziţia *singură*, domeniul de tensiune

0—1 V ocupă 5 cm lungime pe polarogramă. Acelaşi domeniu de tensiune va ocupa însă 10 cm lungime, dacă se va lucra cu schimbătorul în poziţia *10 Ω în urmă.*

In practică este de multe ori nevoie să se lucreze cînd cu acumulator de 4 V, cînd cu acumulator de 2 V. Cu ajutorul acestui dispozitiv se poate lucra însă numai cu un acumulator de 4 V, deoarece

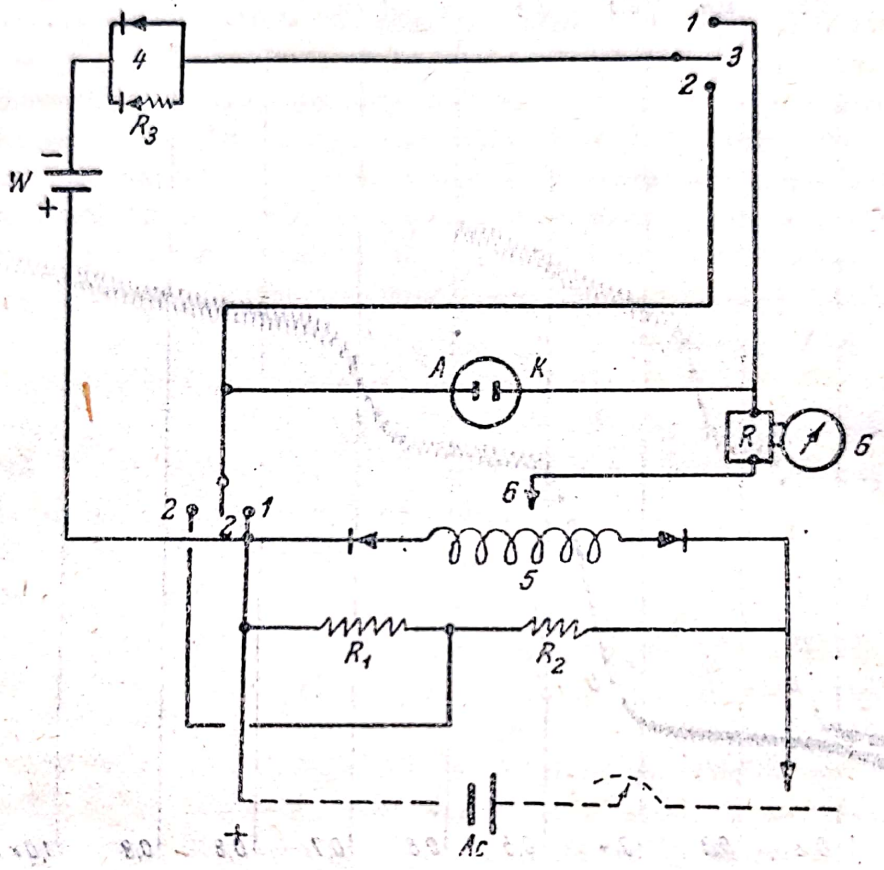


Fig. 37. Schema de principiu a circuitului de electroliză şi dispozitivul pentru schimbarea polarizării electrozilor şi transformarea polarografului în potenţiometru:

1 — comutator; *2—3* — întrerupătoare; *4* — tastere; *5* — potenţiometru; *6* — contactul alunecător; *R* — reductorul de sensibilitate al galvanometrului; *G* — galvanometru; *A* — anodul; *K* — catodul; R_1 — rezistenţa de 32 Ω; R_2 — rezistenţa de 128 Ω; R_3 — rezistenţa chimică de 50 000 Ω

se pot realiza simplu condiţiile în care se lucrează cu acumulator de 2 V aducînd butonul în poziţia *16 Ω în urmă.* Acesta este motivul pentru care, în lucrările curente, se întrebuinţează numai acumulatori de 4 V.

Circuitul de electroliză şi dispozitivul pentru schimbarea polarizării electrozilor şi transformarea polarografului în potenţiometru. Circuitul de electroliză (fig. 37) este acela care aduce tensiunea la electrozii celulei electrolitice şi are ca sursă de curent porţiunea din potenţiometru cuprinsă între capătul anodic şi contactul alunecător. De el aparţine şi dispozitivul pentru schimbarea polarizării electrozilor şi

transformarea polarografului în potenţiometru, care serveşte la executarea analizelor obişnuite, a celor concomitente de anioni şi cationi, pentru reglarea precisă a tensiunilor aplicate la capetele potenţiometrului şi pentru determinarea potenţialului anodic, necesară analizelor calitative.

El se compune din comutatorul *1*, care închide şi deschide întrerupătoarele *2* şi *3*, elementul normal Weston care nu se găseşte în aparat şi i se ataşează la nevoie, rezistenţele R_1, R_2, R_3 şi tasterele *4*.

Comutatorul este montat sub cadru, iar butonul de manevrare se găseşte deasupra cadrului, avînd un reper ce trece prin faţa unei scale semicirculare cu două sectoare: *Polarizare* şi *Elementul normal*, despărţite între ele prin poziţia intermediară *0*, pentru deschiderea circuitului. Fiecare sector are cîte două poziţii notate astfel: *anod — catodică* şi *catodică* pentru polarizare şi *singur* şi *în serie cu X* pentru elementul normal.

In poziţia *0* întrerupătoarele *2* şi *3* sînt deschise şi circuitul întrerupt.

In poziţia *anod — catodică*, întrerupătorul *2* este închis în poziţia *2* şi *3* deschis. In această poziţie, anodul celulei electrolitice este legat de capătul pozitiv al potenţiometrului prin rezistenţa R_1 şi de cel negativ prin rezistenţa R_2. Prin aceasta, electrodul mare de mercur primeşte un potenţial mai negativ decît capătul pozitiv al potenţiometrului, deoarece rezistenţele în serie R_1 şi R_2 funcţionează ca un al doilea potenţiometru, legat în paralel cu primul potenţiometru. Practic efectul este acelaşi ca şi cînd electrodul mare de mercur al celulei electrolitice ar fi legat într-un punct al potenţiometrului, aşa fel încît raportul lungimilor porţiunilor de sîrmă cuprinse între acest punct şi capete să fie 32/128 ($R_1 = 32$, $R_2 = 128\ \Omega$).

Se va vedea acum cum variază tensiunea aplicată la electrozii celulei, cînd se întrebuinţează acest dispozitiv şi contactul alunecător parcurge potenţiometrul de la un capăt la celălalt.

Pentru aceasta se înlocuieşte celula electrolitică cu o rezistenţă de 500 Ω, se leagă paralel pe aceasta un voltmetru cu rezistenţă interioară cît mai mare, se leagă în scurtcircuit cele două borne ale polarografului notate cu *R* şi se aşază contactul alunecător pe capătul pozitiv al potenţiometrului.

Dacă acumulatorul are 4 V, voltmetrul arată la capetele rezistenţei de 500 Ω o tensiune de aproximativ 0,8 V, avînd ca pol pozitiv capătul rezistenţei legat la borna catod. Mutînd contactul alunecător de-a lungul primei spire pînă în dreptul gradaţiei 50, adică la jumătatea primei spire, se va găsi o tensiune de 0,7 V şi aşa mai departe, pînă cînd, aproape de începutul spirei a cincea, voltmetrul va arăta tensiunea zero. De aici înainte polarizarea se inversează, capătul rezistenţei legat la borna anod devine pol pozitiv, iar cel de la borna

Scanned with OKEN Scanner

catod devine pol negativ. Aşezînd contactul alunecător aproape de începutul spirei a şasea se găseşte o tensiune de 0,2 V etc.

Aceasta înseamnă că aşezînd comutatorul *10* (v. fig. 26) în poziţia *anod — catodică*, electrodul picător — care se leagă de obicei la borna catod — funcţionează de la începutul potenţiometrului pînă la începutul spirei a cincea ca un anod, cu tensiunea scăzînd uniform de la 0,8 V, iar de aici înainte funcţionează ca un catod, cu tensiunea crescînd de la 0 V.

Cu alte cuvinte, pe aceeaşi polarogramă şi în cursul aceleiaşi analize se face atît determinarea anionilor cît şi a cationilor.

In poziţia *catodică*, întrerupătorul 2 este închis în poziţia *1*, iar *3* deschis. Electroliza decurge normal, tensiunea crescînd regulat de la 0 V. Este poziţia cea mai des întrebuinţată.

In poziţia *elementul normal singur*, întrerupătorul 2 este deschis şi *3* închis în poziţia *1*. Prin aceasta se cuplează paralel pe celula electrolitică elementul etalon Weston *W* în timp ce aceasta este scoasă din circuit prin întreruperea legăturii anodice — avînd polarizarea în opoziţie faţă de aceea a acumulatorului. Urmărind schema — şi ţinînd seamă că aici intră în funcţiune şi circuitul de alimentare simplu (punctat în figură) — se poate observa că se lucrează cu un montaj potenţiometric clasic Pogendorff, avînd cele două circuite în opoziţie. Acest montaj serveşte la reglarea precisă a tensiunii aduse la capetele potenţiometrului sau cum se mai spune, la reglarea căderii de potenţial în potenţiometru.

In poziţia *în serie cu X* întrerupătorul 2 este deschis iar *3* închis în poziţia 2 este închis. Jumătatea anodică a celulei electrolitice se menţine în circuit şi, în afară de aceasta, se mai introduce în serie un electrod cu calomel saturat (el nu face parte din polarograf ci i se adaugă numai la nevoie) prin intermediul unei punţi cu agar-agar sau din hîrtie de filtru, îmbibată cu soluţie saturată de KCl la temperatura camerei şi la acesta din urmă se leagă conductorul catodic.

Astfel, la montajul de mai sus se introduce în serie o pilă formată din anodul de mercur, soluţia de analizat, soluţia saturată de KCl, electrodul cu calomel saturat.

Aflînd prin compensare tensiunea acestor două pile legate în serie şi scăzînd din ea tensiunea pilei etalon Weston (1,018 7 V) se află diferenţa de potenţial dintre anodul celulei electrolitice în contact cu soluţia analizată şi electrodul cu calomel saturat şi din aceasta potenţialul anodic faţă de electrodul cu calomel normal.

Această determinare este necesară în unele analize calitative.

Dispozitivul pentru compensarea curentului de încărcare (dispozitivul de contracurent). El este necesar, atunci cînd se lucrează cu cele mai mari sensibilităţi ale galvanometrului. Picăturile prin cădere duc la celălalt electrod cantitatea de electroni, pe care o conţineau. Aceasta

Scanned with OKEN Scanner

constituie în fond un transport de electroni de la un electrod la celălalt, adică o trecere de curent electric. Cu toate că acest curent este foarte mic ca valoare, galvanometrul îl înregistrează totuşi, dacă lucrează cu sensibilităţi foarte mari. Din această cauză aspectul curbei nu mai este normal, ea nu mai prezintă trepte bine definite, şi este de la început crescătoare.

Deoarece astfel de trepte nu pot fi interpretate, s-a adăugat polarografului dispozitivul de contracurent, care, reglat cu ajutorul rezistenţei variabile R_3 (fig. 38) face să treacă prin galvanometru un curent de intensitate egală cu cel produs de încărcarea şi căderea picăturilor, însă de sens invers, avînd ca efect anularea acestuia din urmă şi deci apariţia clară a treptelor pe curba polarografică.

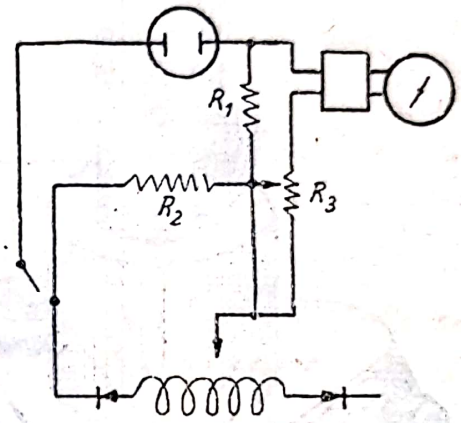


Fig. 38. Schema de principiu a dispozitivului pentru compensarea curentului de încărcare:
R_1 — rezistenţa fixă de 1 000 Ω; R_2 — rezistenţa fixă de 100 000 Ω; R_3 — rezistenţa variabilă de 80 Ω

Galvanometrul, regulatorul de sensibilitate şi lampa galvanometrului. Electrozii polarizabili întrebuinţaţi în polarografie au o suprafaţă foarte mică; de exemplu suprafaţa maximă a picăturilor de mercur, în cazul electrodului picător, este aproximativ 2,5 mm². Din această cauză, curentul care trece prin circuitul de electroliză are şi el o intensitate mică.

Ţinînd însă seamă şi de faptul că intensitatea depinde în special de concentraţia soluţiei în componentul de analizat şi că aceasta este uneori de ordinul $10^{-6}n$, intensitatea curentului de electroliză este extrem de mică.

Din această cauză galvanometrul întrebuinţat în polarografie trebuie să aibă cea mai mare sensibilitate posibilă.

Pe de altă parte, picurarea continuă a mercurului, la electrodul de mercur picător, produce importante variaţii ale curentului, care creşte în timpul formării picăturii, din cauza creşterii suprafeţei electrodului, pentru a cădea brusc la zero, cînd picătura se desprinde de capilară şi începe din nou să crească, la formarea picăturii următoare. Un galvanometru care poate urmări aceste variaţii nu se poate folosi în polarografie, unde ar fi ideal ca el să nu urmărească de loc oscilaţiile curentului, ci numai variaţiile produse de fenomenele electrochimice ce se petrec la electrozi. Din această cauză galvanometrul trebuie să aibă o perioadă de oscilaţie proprie cît mai mare, cu alte cuvinte să oscileze cît mai lent, căci numai astfel curentul înregistrat de el va avea aspectul foarte apropiat de o linie (fără oscilaţii).

Scanned with OKEN Scanner

In acelaşi timp însă, galvanometrul trebuie să fie şi perfect aperiodic, adică, dacă indicatorul lui este rotit cu un unghi oarecare, la întoarcere să se oprească în poziţia de echilibru, fără a avea o mişcare întîrziată şi fără a oscila în jurul poziţiei de echilibru, pentru că altfel curba înregistrată ar fi rezultanta variaţiilor curentului de electroliză compus cu oscilaţiile de inerţie ale galvanometrului, ceea ce ar denatura rezultatele.

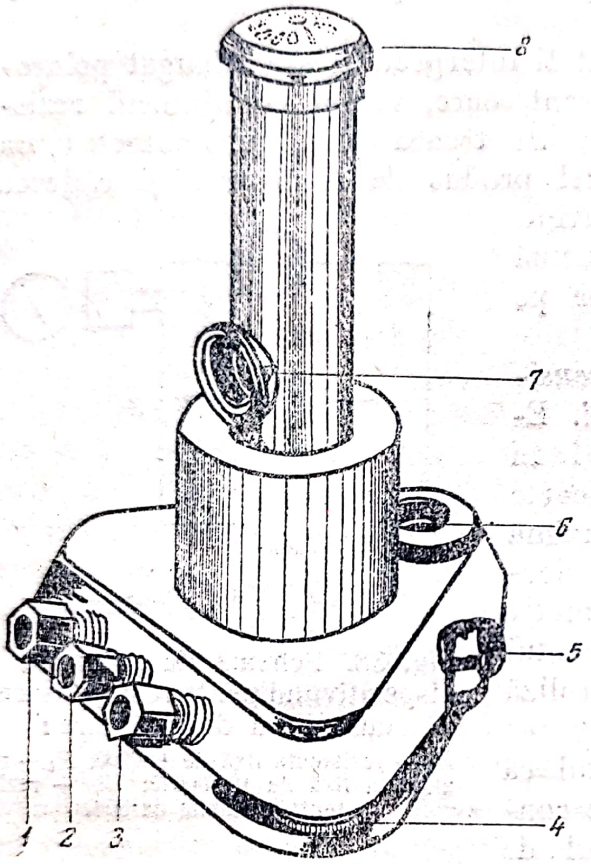


Fig. 39. Galvanometrul polarografului model Heyrovsky:

1 — borna primului circuit; *2* — borna comună a circuitelor *I* şi *II*; *3* — borna circuitului *II*; *4* — picioare reglabile pentru orizontalitate; *5* — dispozitiv de blocare a bobinei; *6* — nivelă cu bulă pentru orizontalitate; *7* — oglindă indicator şi sticlă de protecţie; *8* — capacul care serveşte şi la orientarea oglinzii

Tehnica a reuşit să pună la dispoziţia polarografiei galvanometre care îndeplinesc aceste condiţii. Astfel, galvanometrele uzuale au o sensibilitate de ordinul 10^{-9} A, o perioadă de oscilaţie proprie de 9—10 s şi o aperiodicitate aproape perfectă.

Galvanometrele întrebuinţate la polarografele model Heyrovsky (fig. 39), sînt de tipul *cu bobină mobilă suspendată şi oglindă* şi îndeplinesc aceste condiţii.

Galvanometrul este însoţit de o fişă de control, care trebuie păstrată, întrucît conţine toate datele tehnice, necesare la eventuala lui reparare.

Prin bornele *1* şi 2, galvanometrul se introduce în circuit, iar la bornele 2 şi *3* se leagă o cheie care conţine în interior rezistenţa de aperiodicitate. Aceasta are o valoare anumită şi specifică pentru fiecare galvanometru în parte (se găseşte specificată în fişa de control a galvanometrului).

In stare de repaus, sau atunci cînd galvanometrul este mutat ori mişcat de la locul lui, bobina trebuie blocată, pentru a nu alungi sau rupe firul de suspensie. Aceasta se face prin împingerea în sus a bobinei, pînă cînd atinge miezul de fier moale, cu ajutorul unui dispozitiv *5*, manevrat din afară. Cînd butonul este în poziţia orizontal cu vîrful spre stînga, galvanometrul este deblocat, iar în poziţia orizontală cu vîrful spre dreapta, este blocat.

Scanned with OKEN Scanner

Regulatorul de sensibilitate al galvanometrului (fig. 40) este un şunt cu 2+20 poziţii, corespunzînd următoarelor sensibilităţi: 1'/2, 1'/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/5, 1/7, 1/10, 1/15, 1/20, 1/30, 1/40, 1/50, 1/70, 1/100, 1/150 (sau 2/300), 1/200, 1/300, 1/500, 1/1 000, 1/2 000 şi 1/5 000 din sensibilitatea maximă, notate la unele ca atare iar la altele, în aceeaşi ordine, mai puţin primele două poziţii, cu 1, 2, 3—20. El este prevăzut cu patru borne, dintre care *1* şi *2* (fig. 40) se leagă cu bornele *1* şi *2* (fig. 39) ale galvanometrului, iar *3* şi *4* (fig. 40) cu bornele *7* şi *8* (fig. 26) ale polarografului. Principiul funcţionării lui se poate deduce din fig. 41.

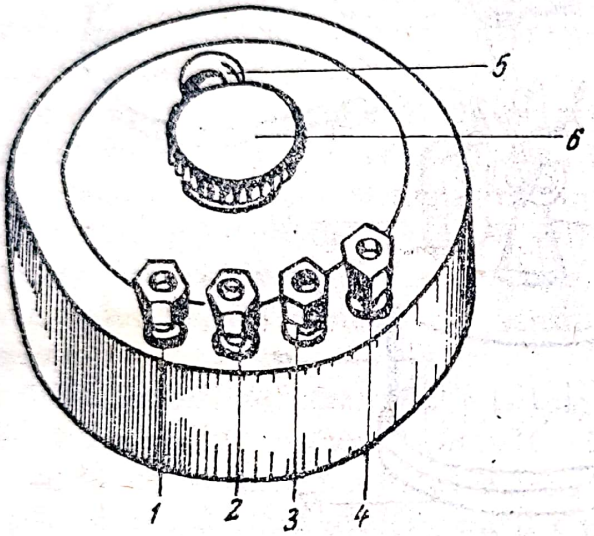


Fig. 40. Reductorul de sensibilitate al galvanometrului:

1, 2 — bornele de legătură cu galvanometru;
3, 4 — bornele de legătură cu polarografuL;
5 — fereastră pentru citirea sensibilităţii;
6 — butonul de manevrare

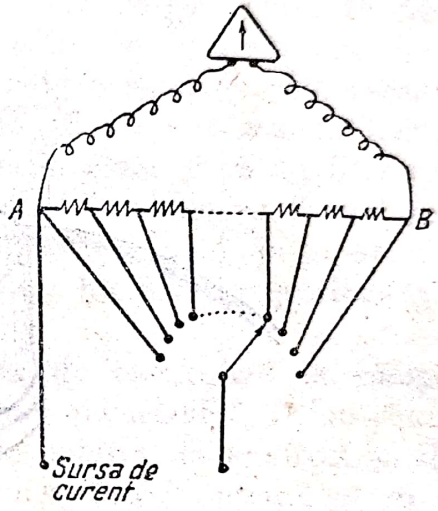


Fig. 41. Cuplarea reductorului de sensibilitate al galvanometrului:

A — B rezistenţele reductorului

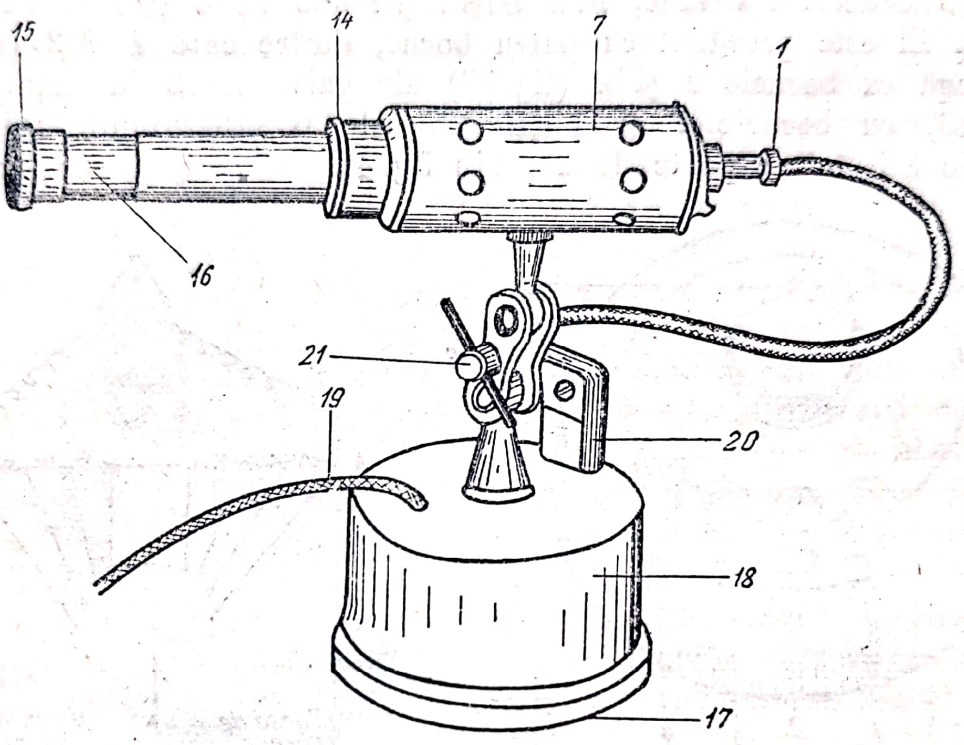
Lampa galvanometrului. Ea emite o rază de lumină, care, reflectată de oglinda galvanometrului, serveşte ca indicator al acestuia. Se compune dintr-un transformator, care reduce la 6 V tensiunea alternativă de 110 V sau 220 V a reţelei, care serveşte şi ca postament şi lampa propriu-zisă, tip lunetă.

Pentru adaptarea la tensiunea reţelei se îndepărtează fundul transformatorului şi se scoate placheta de material izolant, pe care sînt fixaţi conductorii electrici ai transformatorului, făcîndu-se, dacă este necesar, — schimbarea legăturilor.

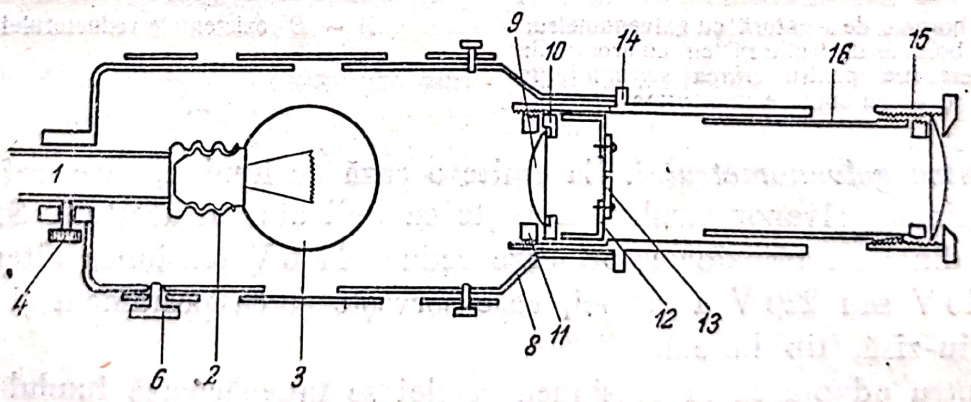
Lampa galvanometrului este prevăzută cu un bec de 6 V şi 25—30 W, al cărui filament în spirală trebuie să fie drept (filiform). Dulia lui este montată pe o tijă *1* (fig. 42), cu ajutorul căreia becul poate fi apropiat sau depărtat de sistemul optic şi prin răsucirea lui, filamentul becului poate fi adus paralel cu fanta acestuia din urmă

Scanned with OKEN Scanner

(condiţia necesară pentru o luminozitate bună). Sistemul optic este format din două tuburi metalice, care intră unul în altul, *14* şi *16*. Tubul *14* are o lentilă condensator *9*, care trimite razele de lumină spre diafragma *12*, în mijlocul căreia este practicat un orificiu, acoperit cu două armături *13*. Acestea lasă între ele o fantă foarte



a)



b)

Fig. 42. Lampa galvanometrului:

a — aspect general; *b* — secţiune longitudinală; *1* — tija suport pentru dulie; *2* — dulie; *3* — bec cu filament drept; *4* — şurubul de fixare a tijei; *5* — fundul lămpii; *6* — şurubul de fixare a fundului; *7* — corpul lămpii cu orificii de ventilare; *8* — capul lămpii; *9* — lentilă condensator; *10* — suportul lentilei condensator; *11* — piuliţa de fixare a lentilei condensator; *12* — diafragmă; *13* — armăturile fantei; *14* — primul tub al lunetei prin a cărei rotire se reglează verticalitatea fantei; *15* — obiectivul lunetei cu lentila şi piuliţa de fixare; *16* — al 2-lea tub al lunetei pentru punerea la punct a imaginii luminoase; *17* — transformator; *18* — cutia transformatorului; *19* — cordon pentru legarea la polarograf; *20* — alimentarea lămpii la 6 V; *21* — dispozitiv pentru reglarea poziţiei lămpii

Scanned with OKEN Scanner

fină, prin care lumina trece pînă la lentila obiectivului *15*, care o trimite la oglinda galvanometrului sub forma unui fascicul liniar.

Teoretic, acest fascicul ar trebui să aibă raze paralele. Practic, ele sînt uşor convergente pe plan orizontal şi divergente pe plan vertical. Paralelismul nu se realizează, pentru că ar fi însoţit de o pierdere mare a intensităţii luminii. De aceea obiectivul lămpii se reglează în aşa fel încît, după reflectare în oglinda galvanometrului, pe hîrtia fotosensibilă din tamburul fotografic să se formeze imaginea clară şi reală a fantei, cu margini precise, însă cu luminozitate mică. Pentru mărirea luminozităţii, filamentul becului se aduce în spatele fantei, pe axul fasciculului şi paralel cu fanta. In acest fel, peste imaginea fantei se suprapune şi imaginea filamentului, care apare însă neclară, deoarece filamentul nu se găseşte chiar în fantă. (Neclaritatea este o condiţie, pentru că altfel semnul luminos nu ar avea o intensitate uniformă, ci ar reprezenta o spirală incandescentă). Cu cît filamentul este mai aproape de fantă, cu atît semnul luminos va fi mai intens, dar cu marginile mai puţin clare şi cu cît filamentul va fi mai depărtat de fantă, cu atît semnul luminos va fi mai puţin intens, dar cu marginile mai clare. Poziţia cea mai justă se alege prin tatonare, în funcţie de sensibilitatea hîrtiei fotografice întrebuinţate.

Dispozitivul de electroliză. Dispozitivul de electroliză se compune din: electrodul picător (sau alt electrod polarizabil fizico-chimic) şi vasul de electroliză, în care se găseşte soluţia de analizat şi electrodul mare de mercur. (In cazul cînd nu se întrebuinţează electrodul de mercur picător, în vasul de electroliză trebuie să se introducă şi electrodul nepolarizabil respectiv). La dispozitivul de electroliză se poate ataşa dacă este necesară şi aparatura cu care se face îndepărtarea oxigenului din soluţia de analizat.

Electrodul de mercur picător. Pentru polarografie, electrodul de mercur picător are, pe lîngă o deosebită importanţă practică şi o importanţă istorică. Apariţia metodei de analiză polarografică se datoreşte, din punct de vedere istoric, existenţei electrodului de mercur picător.

J. Heyrovsky arată că *încă de mult, în timpul lui Faraday, electrochimiştii înclinau să prefere mercurul ca cel mai bun material pentru electrozi,* datorită, printre altele, supratensiunii mari pe care o necesită degajarea hidrogenului pe mercur şi stabilităţii comportării lui electrochimice.

Avantajele particulare unui electrod format dintr-o suprafaţă foarte mică de mercur metalic lichid, cuplat cu un alt electrod, tot de mercur, cu suprafaţa mare, au fost puse în evidenţă de G. Lippmann, care a construit în 1873 electrometrul capilar ce-i poartă numele. El a demonstrat şi folosit faptul că în acest caz, aplicarea unei

Scanned with OKEN Scanner

tensiuni exterioare produce modificări fizico-chimice sensibile numai electrodului mic, care din această cauză este singurul polarizabil, pe cînd celălalt electrod este practic nepolarizabil. Pentru cercetările lui, Lippmann folosea instalaţia din fig. 43 *a*.

Cu o astfel de instalaţie el studia influenţa polarizării asupra tensiunii superficiale a mercurului polarizat, manifestată prin ridicarea sau coborîrea meniscului acestuia în tubul de sticlă capilar, după cum tensiunea superficială creştea sau scădea.

In anul 1903, G. Kucera a modificat metoda lui Lippmann în sensul că, mărind presiunea exercitată asupra mercurului,

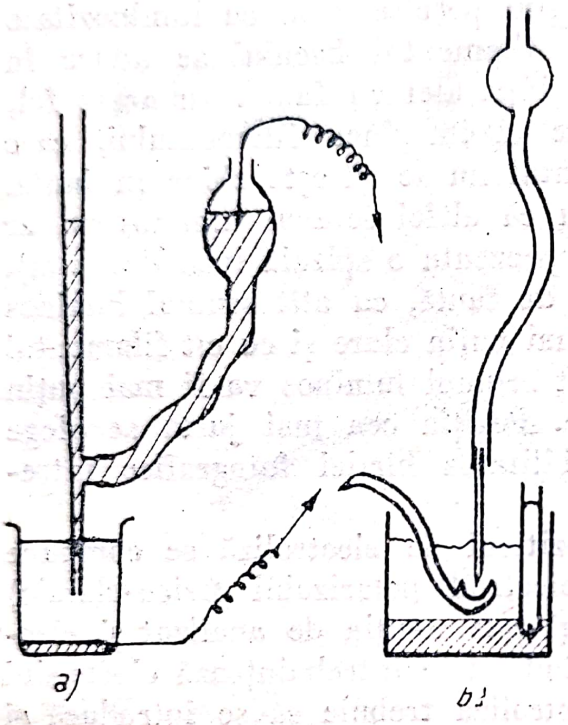


Fig. 43.
a — dispozitivul Lippmann ; b — dispozitivul Kucera

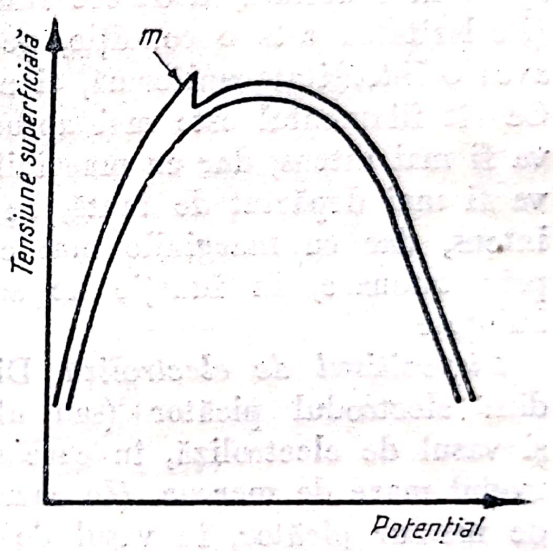


Fig. 44. Parabole electrocapilare:
m — maximă secundară

prin ridicarea rezervorului cu mercur, făcea ca acesta să se scurgă sub formă de picături, în soluţia cu care se făcea experimentarea (fig. 43 *b*). Cunoscîndu-se că în aceleaşi condiţii de mediu, greutatea picăturilor este constantă şi determinată de tensiunea superficială a mercurului în soluţia respectivă, variaţia acesteia putea fi urmărită prin culegerea şi cîntărirea unui anumit număr de picături.

Kucera a studiat în primul rînd proporţionalitatea dintre greutatea picăturilor şi tensiunea superficială, şi a ajuns la concluzia că ea este riguroasă, dacă timpul de formare a unei picături este de 3—4 s.

Atît Lippmann cît şi Kucera reprezentau grafic variaţia înălţimii meniscului în tubul capilar, respectiv greutăţii numărului de picături ales, în funcţie de tensiunea adusă între electrozi, obţinînd curbe asemănătoare, de formă parabolică. Pe curbele lui Kucera apăreau

însă uneori maxime secundare (fig. 44), în special atunci cînd lucra cu soluţii diluate de electroliţi.

In 1918 J. Heyrovsky, care în acel timp era candidat în ştiinţe, a început să lucreze alături de Kucera la studierea acestor maxime secundare.

In timpul acestor cercetări, fără a ajunge încă la explicarea formării maximelor, Heyrovsky a observat că, pentru urmărirea mai exactă a fenomenelor ce se petrec la electrodul polarizat, este mai practic să se urmărească variaţia intensităţii curentului electrolitic, decît variaţia tensiunii superficiale.

Metoda pe care a pus-o la punct în acest scop şi pe care a numit-o polarografie s-a dovedit în scurt timp a fi una din cele mai sensibile metode de analiză calitativă şi cantitativă, ducînd printre altele şi la explicarea apariţiei maximei secundare, care se datora electroreducerii oxigenului conţinut în soluţiile analizate.

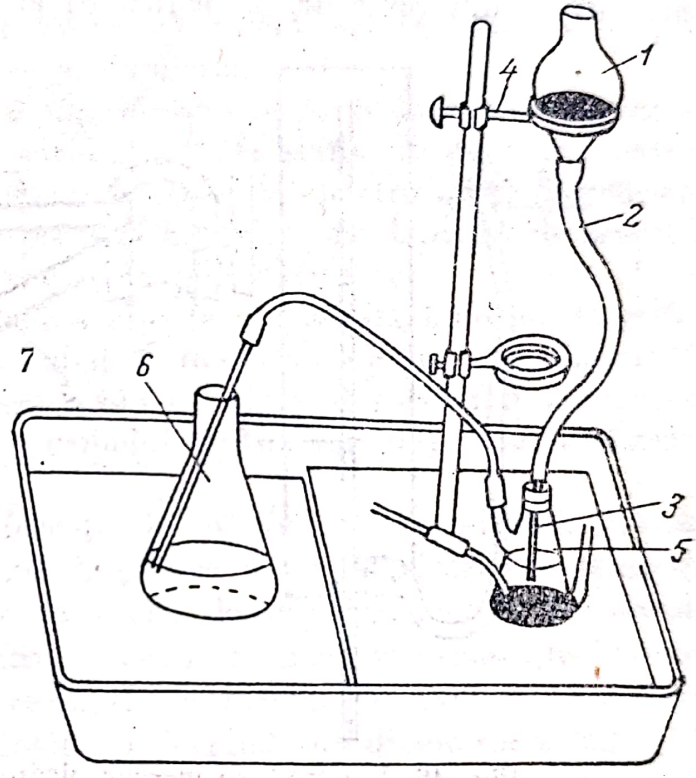


Fig. 45. Electrod de mercur picător cu presiune uşor reglabilă:

1 — rezervor; *2* — tub de cauciuc; *3* — tub de sticlă capilar; *4* — inel cu mufă; *5* — vas de analiză; *6* — vas supapă; *7* — cuvă pentru culegerea mercurului căzut

Electrodul de mercur picător întrebuinţat în polarografie este identic cu cel al lui Kucera. El se compune dintr-un rezervor de sticlă în formă de pară *1* (v. fig. 45), prelungit cu un tub de cauciuc *2* cu pereţii suficient de groşi, la capătul căruia se fixează un tub de sticlă capilar *3*. Rezervorul şi capilara se montează cu ajutorul unui inel cu mufă *4* şi al unei cleme pe un stativ de metal, pentru ca înălţimea mercurului din rezervor, faţă de vîrful capilarei, să poată fi variată după dorinţă.

In gîtul rezervorului se fixează un dop, străbătut de sîrma care face legătura între electrod şi aparat, pentru a împiedica praful să acopere suprafaţa mercurului.

Piesa cea mai importantă a electrodului este capilara. Actualmente se întrebuinţează aproape exclusiv aşa-numitele capilare baghetă, care

Scanned with OKEN Scanner

au pereţii groşi, sînt foarte solide, pot fi fabricate în serie, cu dimensiuni şi caracteristici practic constante şi foarte uşor de manevrat.

In lipsă sau atunci cînd o cer condiţiile de lucru pot fi întrebuinţate şi capilare *trase*, care vor fi descrise la capitolul *Polarografia ca micrometodă*.

Deoarece, aşa cum se va vedea mai tîrziu, una din condiţiile care trebuie respectate la determinările cantitative, este constanţa diferenţei de înălţime dintre capătul de scurgere al capilarei şi nivelul mercurului din rezervor, şi pentru că această constanţă este greu de

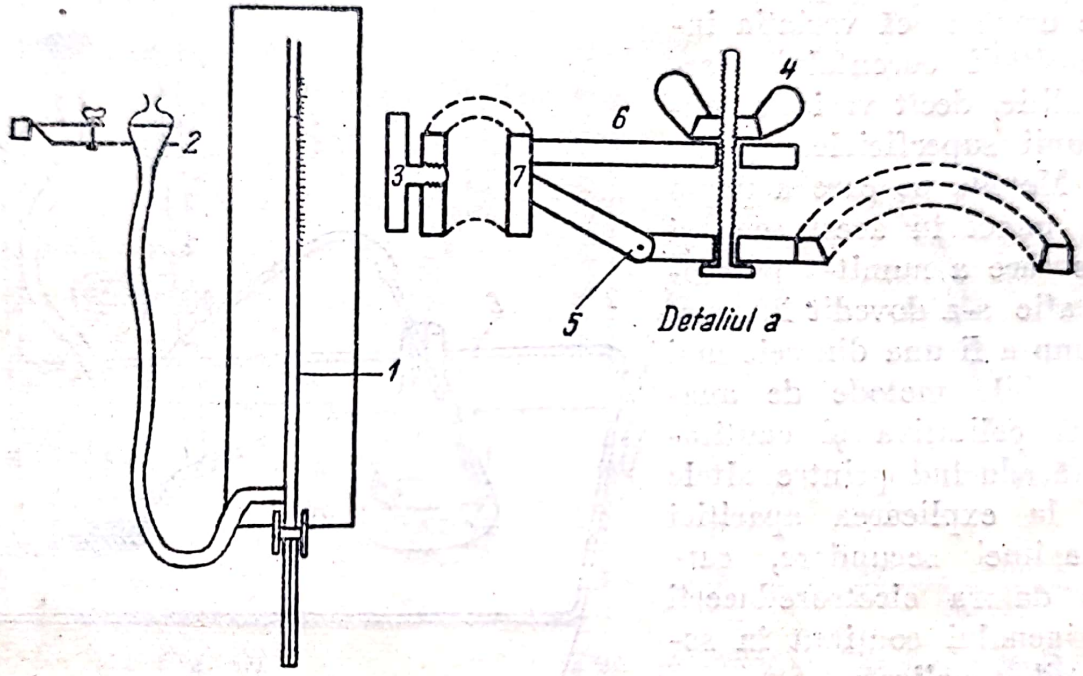


Fig. 46. Electrod de mercur picător cu nivel constant:

1 — tub de sticlă în formă de T; *2* — rezervorul de mercur; *3* — şurub de fixare şi reglare aproximativă; *4* — şurub de reglare precisă; *5* — braţ articulat, port-inel; *6* — braţ drept; *7* — cilindru suport

Detaliul a: dispozitivul pentru reglarea înălţimii

realizat la diferite analize cu electrodul descris mai sus, s-au realizat mai multe tipuri de electrozi cu nivel constant. Acestea necesită însă piese de sticlă mai complicate şi sînt în general dificil de manevrat, aşa încît nu vor fi descrise în această lucrare.

Se va arăta aici un tip propus de autor, care, pe lîngă marea lui simplitate, permite atît reglarea uşoară şi rapidă a oricărei diferenţe de înălţime utilă cît şi menţinerea constantă a acesteia sau realizarea unui anumit timp de picurare. El se compune dintr-un tub de sticlă *1* în formă de T (fig. 46) cu braţele neegale, la capătul inferior al căruia se montează cap la cap, cu ajutorul unui mic tub de cauciuc, tubul capilar de sticlă. La tubul lateral se fixează tubul de cauciuc care face legătura cu rezervorul pentru mercur 2. Acesta este sus-

ţinut de un inel articulat, care permite reglarea precisă a înălţimii mercurului.

In spatele tubului şi fixată pe acelaşi stativ, se aşază o placă de sticlă lăptoasă, sau de orice alt material nedeformabil, gradată în milimetri. Originea gradaţiei este în partea de jos. Sensul gradării este de jos în sus, începînd cu numărul 20, continuînd normal cu 30 cm, 40 cm etc. Pentru capilarele baghetă este suficientă o scară de la 20 cm la 60 cm. Placa se fixează după montarea capilarei, în aşa fel, încît de la capătul liber al capilarei şi pînă la gradaţia 20 să fie o distanţă de exact 20 cm. In felul acesta, scala va arăta înălţimi faţă de capătul liber al capilarei.

Inelul articulat (detaliul *a* fig. 46) se compune dintr-un cilindru *7*, care se fixează cu ajutorul şurubului *3* de stativ, la care sînt sudate braţul drept *6* şi braţul articulat *5*, cu inelul pentru susţinerea rezervorului cu mercur. Braţul *5* poate fi apropiat sau depărtat de braţul *6* cu ajutorul şurubului *4*, prevăzut cu piuliţă fluture.

Pentru a aduce nivelul mercurului la o anumită înălţime se ridică inelul suport, pînă cînd, în tubul *1*, mercurul ajunge aproximativ la înălţimea dorită şi se fixează acolo cu ajutorul şurubului de macroreglaj *3;* prin manevrarea şurubului de microreglaj *4* se realizează înălţimea exactă.

In analizele obişnuite diferenţa de înălţime dintre nivelele mercurului în rezervor şi în tubul *1*, provocată de manifestarea tensiunii superficiale, nu poate duce la erori, deoarece presiunea în ambele ramuri rămîne aceeaşi. Pentru cercetări în care se urmăreşte în mod special influenţa înălţimii coloanei de mercur în electrod, se poate face, la nevoie, corectarea înălţimii (depinde de diametrul tubului *1*).

Pentru menţinerea constantă a nivelului mercurului în tubul *1*, în timpul executării unei serii de analize, este suficient ca din cînd în cînd să se corecteze poziţia cu ajutorul şurubului *4*. (Denivelări mai mici de 2 mm nu trebuie luate în considerare).

Folosirea acestui electrod de mercur picător pentru obţinerea rapidă a unui anumit timp de picurare se bazează pe următoarele considerente teoretice.

Viteza de scurgere a mercurului din capilară este dată de relaţia:

$$m = \frac{G}{N \cdot t} \qquad (9)$$

în care

m este viteza de scurgere;
G — greutatea mercurului scurs;
N — numărul picăturilor scurse;
t — timpul de picurare (timpul necesar pentru ca o picătură să se formeze şi să cadă).

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de scurgere este, pe de altă parte, direct proporțională cu înălțimea I a coloanei de mercur în electrod, densitatea d a mercurului, accelerația pămîntească g și un coeficient r, dependent de raza capilarei și invers proporțională cu viscozitatea mercurului η și lungimea capilarei l, ceea ce se exprimă prin relația:

$$m = \frac{k \cdot I \cdot d \cdot g \cdot r}{\eta \cdot l} \tag{10}$$

în care k este o constantă de egalitate.

Inlocuind pe m din relația (9) cu valoarea lui din (10) se obține:

$$\frac{G}{N \cdot t} = \frac{k \cdot I \cdot d \cdot g \cdot r}{\eta \cdot l} \tag{11}$$

din care

$$t = \frac{G \cdot \eta \cdot l}{N \cdot k \cdot I \cdot d \cdot g \cdot r} \tag{12}$$

Relația (12) dă posibilitatea reglării timpului de picurare la oricare valoare dorită, atunci cînd se cunoaște timpul de picurare la o anumită înălțime a coloanei de mercur, în aceeași soluție și la aceeași temperatură. Notînd cu indicele 1 valorile factorilor care determină timpul de picurare ales (t_1) și cu indicele 2 valorile factorilor timpului de picurare cunoscut (t_2) se poate scrie:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\dfrac{G_1 \cdot \eta_1 \cdot l_1}{N_1 \cdot k_1 \cdot I_1 \cdot d_1 \cdot g_1 \cdot r_1}}{\dfrac{G_2 \cdot \eta_2 \cdot l_2}{N_2 \cdot k_2 \cdot I_2 \cdot d_2 \cdot g_2 \cdot r_2}} = \frac{G_1 \cdot \eta_1 \cdot l_1 \cdot k_2 \cdot N_2 \cdot I_2 \cdot d_2 \cdot g_2 \cdot r_2}{G_2 \cdot \eta_2 \cdot l_2 \cdot k_1 \cdot N_1 \cdot I_1 \cdot d_1 \cdot g_1 \cdot r_1} \tag{13}$$

Deoarece se lucrează la aceeași temperatură, cu aceeași capilară la aceeași înălțime față de nivelul mării și picăturile de mercur se formează în aceeași soluție:

$$\eta_1 = \eta_2 \qquad l_1 = l_2 \qquad g_1 = g_2$$
$$d_1 = d_2 \qquad r_1 = r_2 \qquad k_1 = k_2$$

și relația (13) se simplifică devenind:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{G_1 \cdot N_2 \cdot I_2}{G_2 \cdot N_1 \cdot I_1} \tag{14}$$

de unde se scoate valoarea înălțimii pe care trebuie să o aibă coloana de mercur I_1, pentru ca timpul de picurare să fie cel ales:

$$I_1 = \frac{G_1 \cdot N_2 \cdot t_2 \cdot I_2}{G_2 \cdot N_1 \cdot t_1}. \tag{15}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă $N_1 = N_2$ și se ține seamă de condițiile care au dus la simplificarea relației (13), atunci $G_1 = G_2$ (deoarece în aceste condiții greutatea mercurului scurs depinde de tensiunea lui superficială care este egală în ambele cazuri), relația (15) devine:

$$I_1 = \frac{N_2 \cdot t_2 \cdot I_2}{N_1 \cdot t_1} \tag{16}$$

în care nu s-au redus factorii N din considerente practice.

S-a ajuns astfel la o relație simplă, care dă posibilitatea să se determine I_1, atunci cînd se cunosc I_2 și t_2 și se impune condiția ca (t_1) să aibă valoarea aleasă.

Pentru aplicarea ei este foarte bine să se fixeze dinainte valorile (N_1), (N_2), (I_2) și (t_1), care să rămînă aceleași la toate reglările. In felul acesta:

$$\frac{I_2}{N_1 \cdot t_1} = K \tag{17}$$

și relația (16) devine:

$$I_1 = K \cdot N_2 \cdot t_2. \tag{18}$$

Intrucît cronometrarea dă direct valoarea produsului $N_2 t_2$ (motivul pentru care nu s-au redus anterior factorii N) se poate pune $N_2 t_2 = t$ și relația (18) devine:

$$I_1 = Kt. \tag{19}$$

Autorul a propus ca timpul de picurare ales să fie 3 s, iar numărul de picături cronometrate să fie 10, deoarece mărirea lui pînă la 30—40 nu aduce mărirea exactității reglării.

Practic se procedează în felul următor:

Se introduce vîrful capilarei într-o soluție de analizat oarecare și se determină prin tatonare înălțimea I_2 a coloanei de mercur, pentru care se obține un timp de picurare cuprins între limitele 2,5—3,5 s și care să fie un multiplu de 3, dacă este posibil chiar 30 (condiția multiplului de 3 nu este obligatorie, dar ea duce la obținerea pentru K a unei valori exprimată printr-un număr cu o singură cifră sau cel mult două, ceea ce ușurează calculul. Se poate observa că, dacă această înălțime este de 30 mm, K va avea valoarea 1 și prin aceasta chiar singura înmulțire, pe care o necesită reglarea, nu mai este necesară).

Valoarea înălțimii astfel aleasă și $N_1 t_1 = 30$ se introduc în relația (17) obținîndu-se valoarea lui K din relația (19).

La toate celelalte analize, după introducerea capilarei în soluția de analizat, care poate avea orice compoziție, se ridică nivelul mercurului în electrod pînă la înălțimea aleasă I_2 și se cronometrează timpul în care se formează și cad 10 picături. Timpul obținut se

Scanned with OKEN Scanner

înmulţeşte cu valoarea lui K, determinată anterior, şi se obţine înălţimea la care trebuie să se afle nivelul mercurului în electrodul picător, pentru ca timpul de picurare să fie exact 3 s.

Acolo unde este necesar să se lucreze cu timpi diferiţi de picurare se pot determina valori corespunzătoare pentru I_2 şi K.

Singura condiţie care trebuie respectată la întrebuinţarea acestui procedeu de reglare este ca tubul în formă de T şi capilara să alcătuiască un tot invariabil ca lungime, pentru ca gradaţiile scalei să corespundă exact înălţimilor coloanei de mercur. Pentru îndeplinirea acesteia, electrodul se fixează pe stativ în aşa fel, încît vîrful capilarei să se găsească la o înălţime de aproximativ 10 cm. Vasele cu soluţie de analizat se aşază pe un suport de lemn, iar cînd trebuie schimbate se îndepărtează mai întîi suportul, apoi vasele se lasă în jos şi se schimbă, fără a se manevra pentru această operaţie electrodul picător.

Reglarea acestui electrod se face în maximum 90 s, cu o eroare de $\pm 1\%$, ceea ce înseamnă o eroare maximă de $\pm 0{,}167\%$ la determinările cantitative, cu totul neglijabilă faţă de $\pm 2\%$ admis de metodă.

Principalele avantaje ale electrodului de mercur picător sînt următoarele:

1. Suprafaţa lui este perfect netedă, ceea ce face ca supratensiunea hidrogenului, necesară depunerii, să fie cea mai mare. Această proprietate face ca el să poată fi folosit chiar la determinarea metalelor alcaline.

2. Suprafaţa lui se reînnoieşte continuu, şi de aceea rezultatele obţinute cu el sînt perfect reproductibile, deoarece la fiecare picătură se petrec totdeauna aceleaşi fenomene care s-au petrecut la picăturile anterioare, dacă tensiunea aplicată este constantă, sau la picăturile corespunzătoare aceleiaşi tensiuni, cînd aceasta este variabilă.

3. Datorită amalgamelor foarte diluate, care se formează la suprafaţa picăturii de mercur, metalele depuse au o mare activitate şi produc o bună polarizare chimică.

4. Prin întrebuinţarea în electrodul picător a unor amalgame diluate se pot studia fenomenele de dizolvare anodică a metalelor.

5. Electrodul de mercur picător poate fi folosit cu succes ca electrod redox neatacabil, care dă rezultate absolut reproductibile, deoarece schimbarea continuă a suprafeţei lui împiedică eronarea rezultatelor prin pasivizare sau otrăvire.

Dezavantajul lui esenţial este acela că, datorită picurării, reprezentarea grafică a variaţiei curentului de electroliză în funcţie de tensiunea aplicată, înregistrată automat, nu este o simplă linie curbă, ci o succesiune de oscilaţii simetrice faţă de aceasta.

De aceea se fac încercări pentru înlocuirea lui.

Scanned with OKEN Scanner

Incă în 1898 Nernst a încercat fără succes să-l înlocuiască cu un electrod format dintr-un vîrf mic de platină. Ulterior aceste încercări au fost reluate şi astăzi s-a ajuns la două tipuri de electrozi polarizabili solizi şi diferite tipuri de electrozi picători cu desprinderea forţată a picăturilor. (Este vorba aici numai de metoda iniţială a profesorului Heyrovsky, deoarece nu se va trata şi polarografia oscilografică, încă neräspîndită în ţara noastră şi nici chiar metodele diferenţiale şi derivative).

Se vor caracteriza sumar electrozii solizi, insistînd ceva mai mult asupra unuia din cei picători, cu desprinderea forţată.

Electrozii de platină staţionari sînt formaţi dintr-un fir mic de platină sudat în capătul închis al unui tub de sticlă de dimensiuni potrivite. Capătul exterior al firului de platină constituie electrodul propriu-zis. In interiorul tubului de sticlă se introduce mercur, pentru a da posibilitatea de contact electric cu restul circuitului.

Electrozii de platină rotativi sînt în principiu identici cu cei staţionari şi se deosebesc de aceştia numai prin faptul că, în timpul electrolizei se rotesc cu 800—1 000 rot/min.

Avantajele acestor electrozi sînt, pe lîngă faptul că dau curbe fără oscilaţii, soliditatea, păstrarea şi manipularea mai uşoară. In plus, cu ajutorul lor se pot determina ionii metalelor mai nobile decît mercurul (Ag, Au, Pt etc.), se pot face cu ei determinări anodice la potenţiale mai pozitive ca +0,47 V, iar pentru electrozii staţionari trebuie semnalat avantajul foarte important că pot fi folosiţi la polarografierea sărurilor topite, aşa cum au demonstrat Lialikov şi Karmazin. Este foarte probabil că acest din urmă avantaj va consacra utilizarea electrozilor solizi, în special la determinarea impurităţilor în sărurile topite, care va mări astfel cu mult precizia şi sensibilitatea la analiza reactivilor chimici.

Electrozii solizi prezintă însă şi dezavantaje, care au făcut ca utilizarea lor să fie destul de restrînsă. Suprafaţa lor nu se schimbă automat, ca în cazul electrodului de mercur picător. Din această cauză, produşii de electroliză rămîn depuşi pe suprafaţa lor, denaturîndu-le proprietăţile şi făcînd necesară curăţirea lor după fiecare determinare, ceea ce se răsfrînge defavorabil asupra rapidităţii analizelor. O metodă simplă şi eficace de curăţire a electrozilor este scurtcircuitarea cu electrozii de semn opus, care sînt formaţi din acelaşi material; această operaţie nu durează decît 2—3 min. Un dezavantaj este şi preţul ridicat al platinei, cu atît mai mult cu cît anodul trebuie să aibă o suprafaţă mare, iar pentru electrodul rotativ influenţa mare a vitezei de rotire asupra înălţimii treptelor polarografice, care prin variaţii nesesizabile poate produce erori destul de mari.

Unii cercetători au încercat să înlăture dezavantajul principal al electrodului de mercur picător, producînd o desprindere forţată şi

Scanned with OKEN Scanner

mai rapidă a picăturilor. S-a observat că, față de inerția mare a galvanometrului, picurarea rapidă este avantajoasă, deoarece galvanometrul nu o poate urmări și, drept consecință, pe curba polarografică nu vor mai apărea oscilații.

Pentru asigurarea unei picurări rapide nu se poate întrebuința mărirea presiunii în electrod, prin ridicarea rezervorului cu mercur, pentru că viteza picurării variază cu potențialul și astfel se poate trece de la picurare la curgere în timpul aceleiași analize.

S-a propus ca picăturile de mercur să fie desprinse de capilară cu ajutorul unei palete care să se rotească imediat sub capătul liber al acesteia, viteza picurării fiind reglată prin viteza de rotire a paletei. Prin aceasta se introduce însă o amestecare continuă a soluției, care face ca intensitatea curentului de electroliză să nu mai fie proporțională cu viteza difuziunii particulelor depolarizante și de aici o întreagă serie de posibilități suplimentare de eroare.

S-a propus de asemenea ca un ciocănel să lovească ritmic capilarele, forțînd prin aceasta desprinderea picăturilor. Deși se pare că acest sistem este uneori utilizat, el produce amestecarea soluției de analizat și deci introduce posibilități de eroare.

Un dispozitiv care atrage atenția în mod deosebit este electrodul cu desprinderea forțată a picăturii propus de E. M. Skobeț și N. S. Kavetski (fig. 47). El se compune dintr-un tub capilar obișnuit, la care se atașează o baghetă de sticlă în formă de L așezată în așa fel, încît ramura scurtă să se găsească sub orificiul capilarei și foarte aproape de ea. In momentul cînd picătura în formare atinge această baghetă ea se desprinde și cade, deși nu a atins încă greutatea maximă.

In felul acesta se poate obține un timp de picurare foarte mic 0,10—0,14 s. Deoarece părțile mobile ale galvanometrului au o inerție suficient de mare și o perioadă proprie de oscilație de 8—10 s, el nu poate urmări variațiile rapide ale curentului de electroliză și, ca urmare, curba polarografică este formată dintr-o linie simplă, lipsită complet de oscilații. Comparînd în fig. 48 aspectul curbei *a* — înregistrată cu un electrod picător obișnuit — cu aspectul curbei *b* — înregistrată cu un electrod cu desprinderea forțată a picăturii — se poate vedea că ultima, complet lipsită de oscilații, se pretează mult mai bine la măsurători decît prima, ceea ce mărește sensibil exactitatea rezultatelor.

Cercetătorii Skobeț și Kavetski au verificat exactitatea și reproductibilitatea rezultatelor obținute cu un astfel de electrod și au găsit că ele sînt satisfăcătoare, înălțimea treptelor fiind proporțională cu concentrația depolarizatorului.

Intrebuințarea acestui electrod are, în afară de avantajele electrodului de mercur picător expuse anterior, acelea că mărește precizia determinărilor prin dispariția oscilațiilor curbei și împiedică apariția

maximelor polarografice de gradul I, deoarece picăturile care cad înainte de a atinge volumul maxim nu au, practic, timpul necesar pentru a se polariza neomogen, ceea ce scutește de a adăuga în soluția de analizat o substanță tensioactivă.

Cercetătorii care au propus acest electrod au observat că uneori, în locul unde normal ar fi trebuit să apară maxima, curba are oscilații relativ mari, pe care ei le atribuie unei evoluții periodice a electrolizei.

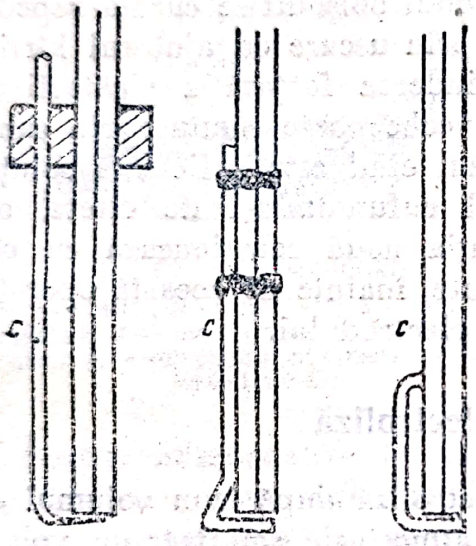


Fig. 47. Electrozi cu desprindere forțată a picăturii, după Skobeț

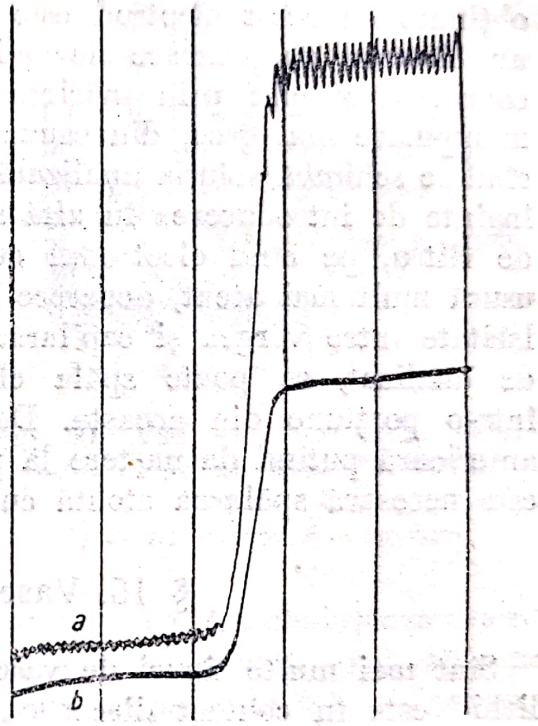


Fig. 48. Inregistrarea polarografierii aceleiași soluții (conține ioni de Cd^{2+}) cu electrod picător obișnuit (*a*) și electrod cu desprindere forțată a picăturii (*b*)

Construirea acestui electrod este foarte simplă. Dintr-o vergea de sticlă cu diametrul de aproximativ 1 mm, se confecționează prin prelucrare la flacără piesa *c* (fig. 47). Aceasta se fixează la un tub capilar obișnuit prin intermediul unei piese de ebonit, cu ajutorul unor inele de cauciuc, prin lipire, cu un amestec adecvat sau prin sudare la flacără. Distanța dintre ramura orizontală și capătul capilarei se determină prin tatonare, observînd ca o treaptă obținută experimental să aibă înălțimea cît mai mare și în același timp să nu prezinte oscilații, cunoscînd că timpul de picurare este cu atît mai mic, cu cît și această distanță este mai mică. După ce s-a stabilit poziția cea mai bună, se definitivează fixarea.

La construirea unui astfel de electrod trebuie să se țină seamă că reproductibilitatea rezultatelor și exactitatea lor este în funcție de invariația poziției ramurii orizontale a vergelei față de orificiul

capilarei. De aceea este necesar ca vergeaua să nu fie prea subţire, căci în caz contrar este prea elastică şi atingerea cu pereţii vasului de electroliză îi poate schimba poziţia; trebuie să se utilizeze sudarea la flacără sau lipirea cu mastic, deoarece acestea oferă cele mai multe garanţii.

Are dezavantajul că, din cauza rapidităţii picurării, înălţimea treptei obţinute cu acest electrod este mai mică decît a uneia obţinute cu un electrod cu picurare normală (v. fig. 48), ceea ce însă se poate compensa simplu prin mărirea sensibilităţii galvanometrului; are o manipulare mai grea, din cauza precauţiilor care trebuie luate atunci cînd se schimbă soluţia analizată. Electrodul obişnuit se curăţă repede, înainte de introducerea în altă soluţie, prin uscare cu ajutorul hîrtiei de filtru, pe cînd electrodul cu desprinderea forţată a picăturii se usucă mult mai atent, deoarece soluţia veche poate rămîne prin capilaritate între vergea şi capilară. In cazul cînd este suficientă soluţie de analizat, se poate spăla electrodul cufundîndu-l de cîteva ori într-o porţiune din aceasta. Dacă soluţia nouă reacţionează cu cea anterioară putînd da naştere la precipitate, înainte de această operaţie este necesară spălarea atentă cu apă a electrodului.

§ 15. Vasele de electroliză

Sînt mai multe tipuri de vase de electroliză după cum volumul de lichid este în contact direct cu aerul atmosferic sau într-un volum limitat, ferit de contact cu aerul, în care atmosfera să fie formată dintr-un gaz inert.

Pentru analizele curente, care nu reclamă îndepărtarea aerului din soluţie, cel mai practic vas este cel propus de M. Spalenka (fig. 49). El se compune din vasul picior *1*, pe fundul căruia se găseşte un strat de mercur, care serveşte pentru stabilirea contactului electric, şi eprubeta *2* prevăzută cu contactul de platină *3* sudat în sticlă, în care se găseşte mercurul anodic *4* şi soluţia de analizat *5*. Contactul *3* trebuie să fie complet acoperit de mercurul din *2* şi să intre cu celălalt capăt în mercurul din vasul picior *1*. Prin *6* se introduce conductorul anodic.

Tot în categoria vaselor deschise — cu care se lucrează în prezenţa oxigenului atmosferic — intră şi vasele cu diafragmă şi anod cu potenţial invariabil (fig. 50). Ele se compun dintr-un vas exterior *1* prevăzut cu contact lateral, în care se introduc mercurul anodic şi soluţia care îi stabileşte potenţialul. De obicei se întrebuinţează în acest scop soluţii saturate de KCl sau Na_2SO_4, în care caz, la suprafaţa mercurului trebuie să existe totdeauna un strat format din cristalele substanţei dizolvate, care să asigure saturarea soluţiei. In acest vas se introduce eprubeta 2, care are sudată lateral în partea

de jos o placă de porţelan poros sau sticlă poroasă, care asigură continuitatea circuitului. Eprubeta 2 conţine soluţia de analizat, în care se introduce electrodul picător.

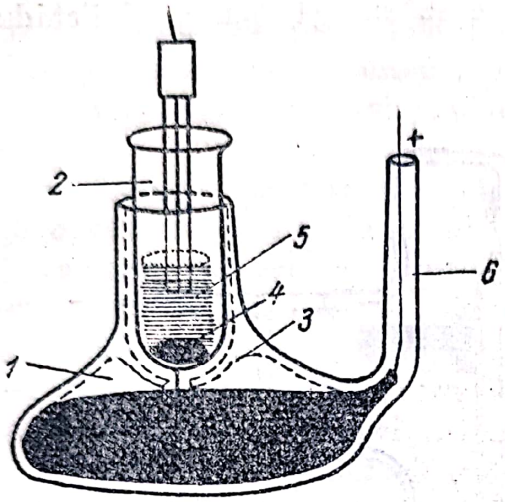


Fig. 49. Vas Spalenka:
1 — vas picior; *2* — eprubetă; *3* — contactul de platină; *4* — mercur anodic; *5* — soluţia de analizat; *6* — tub pentru introducerea conductorului anodic

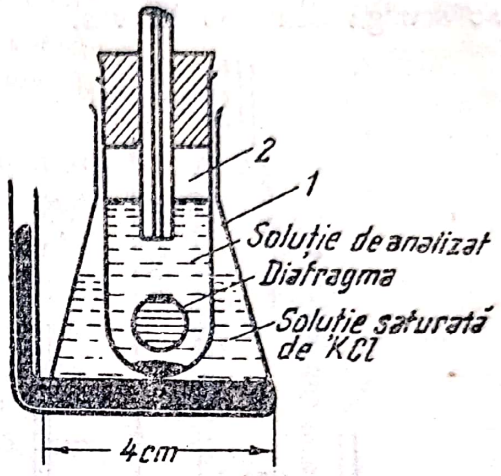


Fig. 50. Vas cu diafragmă, pentru determinări cu potenţial anodic cunoscut:
1 — vas exterior; *2* — eprubetă

Pentru microanalize în prezenţa aerului se întrebuinţează vasul fig. 51, care este suficient de simplu şi nu necesită explicaţii. Se va sublinia numai că prezenţa rezervo ului de preaplin este obligatorie, pentru menţinerea relativ constantă a nivelului mercurului în tubul îngust, care reprezintă în fond adevăratul vas de electroliză.

Pentru analizele care necesită îndepărtarea oxigenului din soluţii se folosesc vasele Heyrovsky (fig. 52) şi vasele Novac (fig. 53).

La vasele Heyrovsky, tuburile laterale servesc pentru introducerea şi evacuarea gazului indiferent. Tubul de barbotare trebuie să aibă orificiul capătului din lichid cît mai mic şi suficient de apropiat de fund, pentru ca mercurul electrodului mare să-l poată atinge formînd o supapă, care nu permite lichidului să treacă spre sursa de gaz, în cazul cînd presiunea acesteia scade.

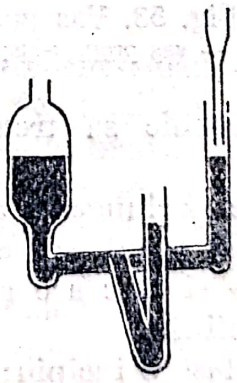


Fig. 51. Vas pentru microanalize după V. Cizek

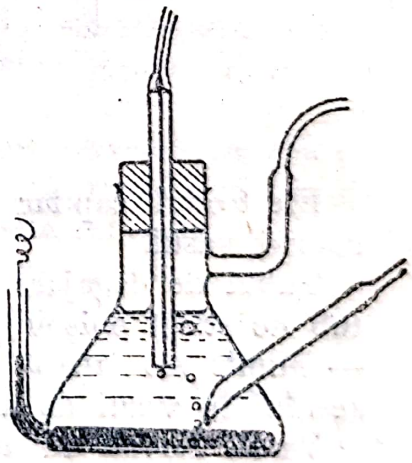


Fig. 52. Vasele de analiză model Heyrovski

Tubul de degajare trebuie să fie sudat la o înălţime cît mai mare faţă de fund, pentru ca lichidul sau spuma produsă de barbotare să nu iasă prin el în vasul supapă. In acest scop este practic ca tubul să aibă la mijloc o bulă, în care să se spargă spuma, şi lichidul să se scurgă din nou în vas.

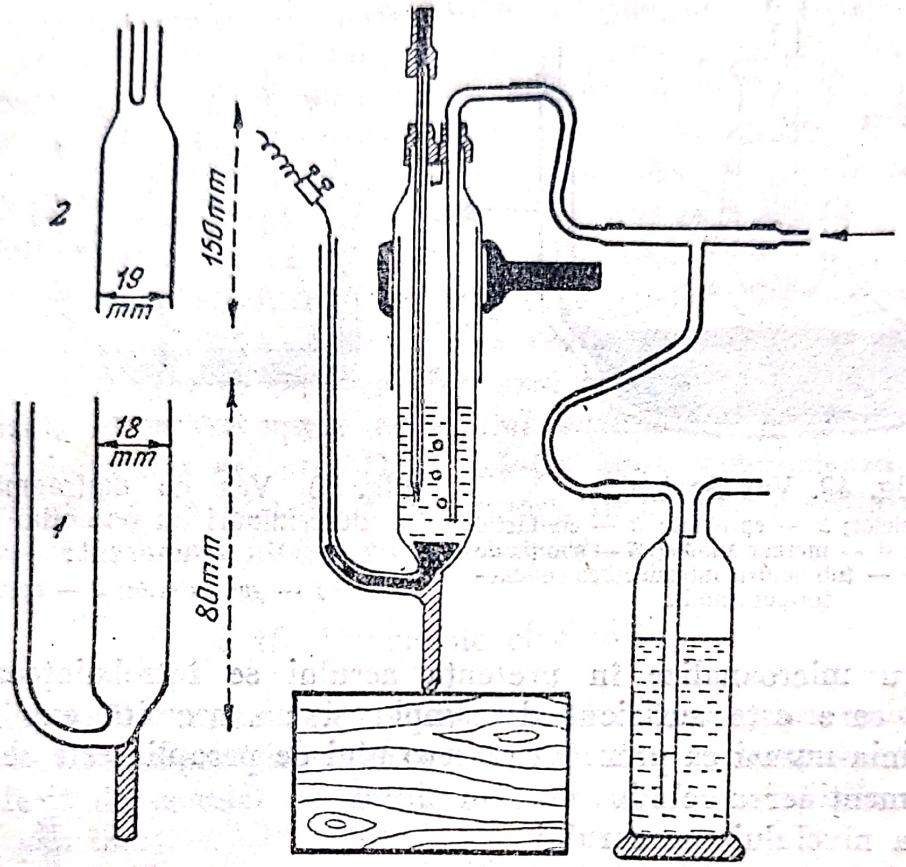


Fig. 53. Vas model Novak:
1 — vas propriu-zis; *2* — mantaua

Electrodul capilar trebuie să treacă prin dopul de cauciuc care astupă vasul.

Tubul de degajare se prelungeşte cu un tub de cauciuc pînă la un tub de sticlă obişnuit, al cărui cap este cufundat într-un vas cu apă — numit vas supapă — şi care are rostul de a împiedica pătrunderea aerului în vasul de analiză.

Vasele Novak au acelaşi principiu; ele sînt însă mai simple şi pot fi manevrate cu uşurinţă, mai ales la analizele în serie. Ele se compun din vasul propriu-zis *1* şi mantaua 2. Aceasta din urmă are diametrul mai mare şi este prevăzută cu două tuburi înguste sau este astupată cu un dop de cauciuc cu două perforaţii prin care trec tubul capilar al electrodului picător şi tubul de barbotare. Prin plasarea vasului *1* în interiorul mantalei se asigură în acelaşi timp şi degajarea gazului indiferent şi împiedicarea pătrunderii aerului. Intr-adevăr, dacă gazul inert este mai dens decît aerul, el rămîne în *1*,

la suprafaţa lichidului, izolîndul astfel de aerul atmosferic; dacă gazul este mai puţin dens, el rămîne la partea superioară, jucînd rolul unui *dop* gazos.

Pentru microanalizele la care trebuie îndepărtat aerul din soluţia analizată, se întrebuinţează adaptări ale vaselor Heyrovsky sau chiar vase Novak, utilizîndu-se numai porţiunea subţire a acestora din urmă şi capilare trase în flacără.

Pentru analizele care trebuie făcute la anumite temperaturi — sau în cazul cînd temperatura camerei variază în decursul polarografierilor — se recomandă de obicei ca vasul de electroliză să fie pus în alt vas mai mare, cu apă, care să aibă temperatura dorită. Capacitatea calorică mare a apei asigură în acest caz o constanţă a temperaturii suficientă pentru analizele curente.

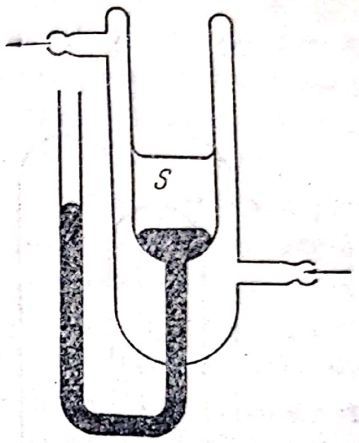


Fig. 54. Vas pentru polarografiere la temperaturi constante:
S — soluţia de analizat

In acelaşi scop, atunci cînd temperatura trebuie să fie constantă — de exemplu la anumite cercetări ştiinţifice — s-a preconizat ca întreg dispozitivul de electroliză să fie introdus într-un termostat. In acest caz, manipularea electrodului şi schimbarea soluţiilor se fac incomod şi, în plus, deschiderea termostatului produce schimbări de temperatură.

Autorul a propus întrebuinţarea în acest scop a unui vas refrigerent (v. fig. 55), prin care circulă un curent de apă la temperatură constantă, provenind de la un ultratermostat model Höppler. Practic, se procedează în felul următor.

Intr-un vas (fig. 54) se introduce mercurul care serveşte ca electrod nepolarizabil, apoi soluţia de analizat şi electrodul picător; vasul se astupă cu un tampon de vată, pentru a evita difuzarea rapidă a aerului cald din vas în afară şi înlocuirea lui cu aer rece. In alt vas asemănător se introduce mercur, apă comună şi termometrul de control, astupîndu-se de asemenea cu un tampon de vată. Cu ajutorul unor tuburi de cauciuc se leagă ambele vase în serie cu ultratermostatul, în aşa fel încît curentul termostatic să treacă întîi prin vasul de analiză şi apoi prin cel cu termometru.

Se reglează termostatul aşa încît apa de încălzire să aibă temperatura dorită şi, din momentul cînd termometrul din al doilea vas arată această temperatură, se poate începe analiza.

Dacă trebuie să se lucreze în atmosferă de gaz inert, atunci se astupă primul vas cu un dop de cauciuc cu trei perforaţii prin care trec capilara electrodului picător, tubul de barbotare şi tubul de degajare; al doilea vas se astupă cu un dop asemănător, prin care

trec termometrul de control, un tub de barbotare şi unul de degajare. Printr-un tub de cauciuc se leagă sursa de gaz inert cu unul din capetele spiralei interioare a termostatului. De la celălalt capăt se conduce gazul la tubul de barbotare al vasului cu termometrul de control, de la tubul lui de degajare la tubul de barbotare al vasului de analiză, iar de la tubul de degajare al acestuia la vasul supapă.

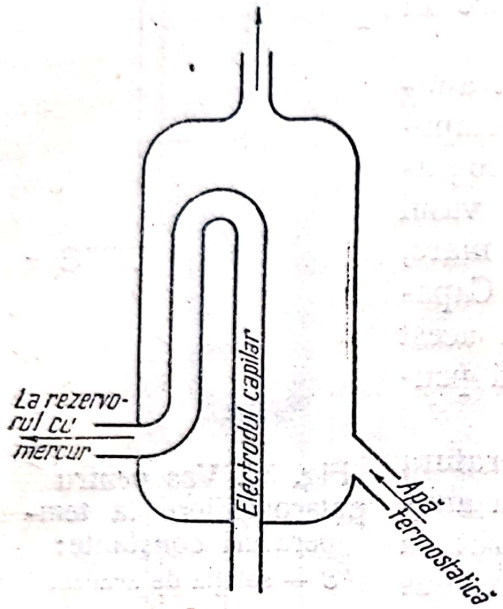


Fig. 55. Vas pentru preîncălzirea mercurului

Prin această montare se asigură atît preîncălzirea gazului în spirala ultratermostatului, cît şi saturarea lui cu vapori de apă la temperatura de lucru, în vasul cu termometru. In plus, barbotarea asigură amestecarea soluţiei şi deci omogeneitatea încălzirii ei.

Dacă temperatura la care trebuie să se lucreze este mai mică decît temperatura camerei sau numai cu 4—5° mai mare, trebuie să se mai intercaleze în circuit, între vasul cu termometru şi ultratermostat, un refrigerent obişnuit, prin mantaua căruia circulă apa termostatică, iar prin tubul de răcire circulă cu viteză mică apa de la robinet.

Dacă temperatura de lucru diferă mult de temperatura camerei, mercurul ce se scurge prin capilare va avea o temperatură diferită de a soluţiei analizate şi din această cauză, în soluţie iau naştere în jurul picăturilor de mercur curenţi de convecţie care, supraalimentîndu-le cu particule depolarizante, duc la eronarea rezultatelor cantitative. In acest caz va trebui să se preîncălzească şi mercurul din electrod, cu ajutorul unui vas tip refrigerent, a cărui secţiune poate fi văzută în fig. 55 şi care se montează între rezervor şi capilară. Dacă lungimea capilarei permite, este bine ca el să fie cît mai mult băgat în tubul prin care vine mercurul, căci în acest fel, prin capilară se va scurge numai mercur încălzit. Forma în U răsturnat a tubului interior al vasului împiedică mercurul cald să difuzeze în rezervor, asigurînd astfel o temperatură constantă.

Vasul de preîncălzire a mercurului se introduce în circuitul apei termostatice între ultratermostat şi vasul de analiză.

Dacă se lucrează la temperaturi mai mici decît temperatura camerei, este bine să se coboare capilara cît mai mult în tubul interior al vasului, pentru ca prin el să se scurgă mercurul cel mai rece.

Despre sursele de gaz inert şi întrebuinţarea lor se va vorbi într-un capitol următor.

Scanned with OKEN Scanner

§ 16. Instalarea polarografului

Polarograful trebuie instalat într-o cameră nu prea luminoasă, aşezată de preferinţă la subsol sau parter. Clădirea trebuie să fie cît mai departe de străzi cu circulaţie mare şi de alte clădiri în care se găsesc instalaţii care pot produce trepidaţii.

Camera polarografului trebuie să fie în general mică, pentru că în ea nu se pot face decît determinări de polarografie. Prepararea soluţiilor şi toate operaţiile fizico-chimice pe care le necesită prelucrarea materialului ce trebuie analizat trebuie făcute într-o altă cameră, care să nu aibă comunicare directă cu aceasta, pentru a proteja aparatura de vapori acizi care se pot degaja din reacţii. In acelaşi scop este bine să se controleze la sfîrşitul fiecărei zile de lucru aciditatea sau alcalinitatea atmosferei, cu ajutorul a două hîrtii de turnesol, roşie şi albastră, umezite. Dacă acestea semnalează prezenţa unui acid sau a amoniacului, camera trebuie bine aerisită şi, natural, îndepărtată cauza (un aparat Kipp din care se degajă vapori de HCl şi în special vasul în care s-au adunat soluţiile analizate, pentru recuperarea mercurului, deoarece ele sînt de obicei o sursă permanentă de intoxicare a atmosferei).

In orice caz, în camera de polarografie nu se vor ţine acizi volatili şi amoniac, nici chiar sub forma soluţiilor de analizat.

Ca mobilier se recomandă o masă pentru polarograf, o altă masă pentru soluţiile de analizat şi vasele cu mercur, cîteva poliţe de sticlă fixate în perete, pentru reactivii de uz curent, consola galvanometrului, o consolă pentru sticla cu apă distilată, fixată deasupra chiuvetei, un mic dulap bibliotecă pentru literatura polarografică şi un birou.

Polarograful trebuie montat pe o masă solidă, suficient de mare pentru a permite aşezarea corectă a pieselor, avînd în dreapta aparatului o planşetă escamotabilă, pentru caietul de notări. Dimensiunile potrivite sînt de $1{,}50 \times 1{,}00 \times 0{,}90$ m.

Planşeul mesei trebuie să fie din lemn lustruit şi fără crăpături, avînd pe margini un şanţ, pentru colectarea mercurului, care eventual se risipeşte.

Aşezarea pieselor. Polarograful şi anexele lui se aşază în aşa fel, încît galvanometrul să fie în partea cea mai întunecată a camerei, în nici un caz în dreptul ferestrei. Se recomandă în special ca el să fie aşezat pe o consolă de lemn fixată în perete, de 20×20 cm, la o înălţime cu 5 cm mai mare decît a mesei polarografului. Pe perete se vopseşte în negru mat un dreptunghi de 2 m lăţime şi 1 m înălţime, aşa fel încît consola să fie aşezată la jumătatea bazei lui, pentru a împiedica reflectarea luminii laterale spre hîrtia fotosensibilă.

Scanned with OKEN Scanner

Pe consolă se aşază o hîrtie carbon şi apoi galvanometrul — avînd grijă ca latura lui din faţă să fie cît mai paralelă cu peretele şi se apasă puţin, pentru ca vîrfurile celor trei picioare să lase semne pe consolă. Pe locurile unde s-au făcut aceste semne se practică trei găuri conice de 3—4 mm adîncime. Se aşază galvanometrul cu picioarele în găuri — asigurîndu-l astfel împotriva alunecării — şi se fixează perfect orizontal, manevrînd piuliţele de reglare ale picioarelor din faţă.

In faţa acestei console se aşază masa polarografului.

Inainte de instalarea polarografului se verifică dacă tensiunea lui de lucru se potriveşte cu tensiunea sectorului. De obicei, aparatele ies din fabrică reglate la o tensiune de lucru de 220 V. Dacă reţeaua furnizează 110 V, se întoarce aparatul pe o parte, i se îndepărtează placa de la fund, care protejează piesele montate sub cadru şi se comutează legăturile sau se schimbă cheia, apoi se procedează identic cu lampa galvanometrului.

După această operaţie, polarograful se aşază pe masă în aşa fel, încît între fanta tamburului fotografic şi oglinda galvanometrului să fie o distanţă de aproximativ 1 m.

Se va insista aici asupra unui amănunt, căruia nu i se acordă de obicei atenţia cuvenită şi anume asupra faptului că oglinda galvanometrului trebuie să se găsească pe o linie, care, căzînd perpendicular pe fanta tamburului fotografic să o atingă pe cît posibil în dreptul gradaţiei 5, ceea ce se poate realiza cu ajutorul unui teu. Este bine ca, după aceea, poziţia polarografului să fie însemnată pe masă şi de asemenea locul picioarelor mesei pe podea, pentru a exista o posibilitate de verificare uşoară a justeţei plasării pieselor, care trebuie făcută cît mai des. Motivarea acestei precauţii va fi dată ulterior.

Intr-o parte a polarografului se aşază reductorul sensibilităţii galvanometrului, iar în spatele motorului lampa galvanometrului, la 30—40 cm distanţă de acesta din urmă.

Sub masă se aşază acumulatorul.

Inainte de a trece la executarea legăturilor electrice se va verifica buna funcţionare a circuitului de reţea. Pentru aceasta se aduc mai întîi întrerupătoarele *17*, *18*, *19*, *20* (v. fig. 26) în poziţia deschis, se introduce contrafişa cordonului de alimentare în locaşul din spatele aparatului notat cu „~“ şi fişa în priză. Se verifică dacă manşonul tamburului potenţiometric este strîns şi se închide întrerupătorul *20*: tamburul potenţiometric trebuie să înceapă să se rotească. Se deschide din nou întrerupătorul, mai ales dacă motorul nu se roteşte.

Se introduce fişa lămpii galvanometrului în contrafişa transformatorului ei şi fişa acestuia în locaşul polarografului notat cu „lampa

galvanometrului". Se închide întrerupătorul *19*: lampa trebuie să se aprindă.

Se debreiază tamburul potenţiometric, manevrînd manşonul, se închide întrerupătorul *18* (v. fig. 26) şi se roteşte cu mîna tamburul potenţiometric, pînă cînd acesta închide întrerupătorul automat al lămpii absciselor (v. fig. 32): aceasta trebuie să se aprindă.

In cazul cînd aparatul nu funcţionează se deschide imediat întrerupătorul respectiv, apoi se trece la depanare, după indicaţiile date la capitolul respectiv.

După verificarea bunei funcţionări a circuitului de reţea, se deblochează cu atenţie oglinda galvanometrului, rotind încet butonul dispozitivului de blocare. Oglinda trebuie să coboare încet, apoi să rămînă suspendată, oscilînd liber. Se aprinde lampa galvanometrului şi se proiectează lumina în oglinda galvanometrului. Se caută raza reflectată cu o bucată de hîrtie albă, servind ca ecran, apoi se mişcă lampa spre stînga sau spre dreapta, pentru a aduce raza reflectată pe tamburul fotografic, a cărui fantă se acoperă cu hîrtia ecran. Alungind sau scurtînd luneta lămpii prin manevrarea tubului *16* (v. fig. 42), se face ca semnul luminos prins pe hîrtie să ia aspectul unei linii de aproximativ 0,5 mm grosime. Rotind manşonul tubului *14*, se face ca acest semn să fie perpendicular pe direcţia fantei tamburului fotografic (vertical).

Dacă prin deplasarea lămpii, semnul luminos nu poate fi adus pe tamburul fotografic, se răsuceşte încet, în sensul corespunzător, capacul *8* (v. fig. 39) al galvanometrului, pînă la atingerea scopului.

In cazul cînd semnul luminos nu cade pe fantă, ci dedesubtul sau deasupra ei, se coboară sau se ridică lampa, care este prevăzută în acest scop cu dispozitivul *21* (v. fig. 42).

După această reglare aproximativă, se trece la reglarea precisă. In primul rînd se aduce filamentul becului într-o poziţie paralelă cu fanta lămpii, rotind tija *1*, după slăbirea şurubului de fixare *4* (v. fig. 42). In momentul cînd s-a realizat paralelismul, semnul luminos are marginile bine conturate şi intensitatea maximă, iar dacă se priveşte direct în lampă, se observă că fanta este complet luminată (în caz contrar este luminată numai o porţiune mai mare sau mai mică din ea). Se priveşte apoi lateral lentila obiectiv *15* pentru a observa proiecţia fasciculului luminos pe ea; dacă nu se observă bine se acoperă lentila cu o hîrtie de calc. Fasciculul luminos trebuie să apară la mijlocul lentilei, vertical şi uniform intens. In cazul cînd fasciculul este deplasat spre margine, se manevrează tija *1* (v. fig. 42) sau se roteşte cu 180°. Dacă nu s-a îndreptat prin aceasta, trebuie îndreptată dulia becului, iar dacă intensitatea luminoasă nu este uniformă, se reglează din nou paralelismul între fantă şi filament.

Scanned with OKEN Scanner

Se trece din nou la clarificarea perfectă a semnului luminos proiectat pe hîrtia care acoperă fanta, observînd ca marginile lui să fie precise şi, în limita posibilităţilor, fără descompuneri spectrale.

In fine, se îndepărtează hîrtia de pe fanta tamburului fotografic şi, mişcîndu-se lampa, se aduce semnul luminos între diviziunile 0,5—1 ale scalei ordonatelor, mijlocul lui în sensul înălţimii fiind chiar pe scală, apoi se aşază camera obscură a polarografului, reglîndu-i oglinda în aşa fel, încît să se poată vedea în ea scala ordonatelor şi semnul luminos. Dacă acesta apare mai jos sau mai sus de fantă, se ridică aparatul de partea dinspre operator sau dinspre galvanometru, pînă cînd semnul luminos ajunge pe fantă. Se fixează aparatul în această poziţie, băgînd sub picioarele lui pene de lemn sau bucăţi de carton.

Se trece apoi la executarea legăturilor electrice, după ce în prealabil s-a blocat galvanometrul şi s-a stins lampa lui.

Se verifică în primul rînd ca comutatoarele *10* şi *14* să fie în poziţia „0", *12* în poziţia *singur*, întrerupătorul *17* (v. fig. 26) deschis şi contactul alunecător ridicat de pe tamburul potenţiometric. Se leagă apoi între ele, cu ajutorul conductorilor care însoţesc aparatul, bornele: *3* din fig. 40 cu *7* din fig. 26, *4* din fig. 40 cu *8* din fig. 26, *1* din fig. 40 cu *1* din fig. 39, *2* din fig. 40 cu 2 din fig. 39, *1* din fig. 26 cu polul negativ al acumulatorului şi 2 din fig. 26 cu polul pozitiv, apoi se aduce în fereastra reductorului de sensibilitate al galvanometrului notaţia 1/5 000 (cea mai mică sensibilitate).

Pentru realizarea electrodului picător se curăţă mai întîi cu amestec cromic rezervorul de sticlă sau — în cazul că nu a mai fost întrebuinţat — se şterge bine în interior cu un tifon. Dacă tubul de cauciuc este parafinat în interior, se spală cu eter; dacă este pudrat cu talc se spală cu apă de săpun, alcalinizată cu carbonat de sodiu, potasiu sau, preferabil, de amoniu, apoi se usucă cu alcool-eter, sau la etuvă.

Se montează unul din inelele suport la vîrful stativului aşezat într-un vas mare de sticlă pentru cules mercur, apoi clema la 15 cm înălţime, se montează tubul de cauciuc la rezervor, legîndu-l pentru siguranţă cu sfoară şi — ţinînd în aceeaşi mînă capătul liber al tubului şi rezervorul — se umple acesta din urmă aproximativ jumătate, cu mercur pur. Se aşază rezervorul în inelul suport, se coboară capătul liber al tubului de cauciuc aşa ca să cadă din el puţin mercur, pentru a îndepărta orice urmă de oxid sau praf care ar pluti pe suprafaţa lui, apoi se introduce capilara şi se leagă cu sfoară. Se lasă capilara brusc în jos, se fixează în clemă şi se observă dacă se formează picături (este vorba aici de capilarele baghetă;

Scanned with OKEN Scanner

montarea celor trase în flacără se va arăta la capitolul „Polarografia ca micrometodă").

O dată obținută picurarea, se scutură tubul de cauciuc ținîndu-l dinspre capilară, pentru ca eventualele bule de aer ce ar fi rămas în interior să fie evacuate prin rezervor. După aceasta se coboară rezervorul, pînă cînd picurarea încetează, așezîndu-se la acest nivel în al doilea inel al stativului. De asemenea se poate întoarce capilara cu vîrful în sus și se ridică pînă cînd încetează formarea picăturilor. Se fixează în această poziție în clemă și se acoperă cu o eprubetă întoarsă, pentru a fi ferită de praf.

Sistemul mai vechi, cu menținerea capilarei cu vîrful în apă distilată și coborîrea rezervorului pînă la încetarea picurării, nu se mai întrebuințează, deoarece duce adesea la intrarea apei în capilară și scoaterea ei din uz.

După aceasta se trece la verificarea funcționării polarografului.

§ 17. Verificarea funcționării polarografului

Etalonarea tensiunii potențiometrului. Diferența de potențial care se aduce la capetele celor 19 spire ale potențiometrului se măsoară cu ajutorul voltmetrului de control *30* (v. fig. 26). La punerea în funcțiune a unui polarograf și mai ales la determinările calitative este necesar să se verifice indicațiile voltmetrului sau să se regleze exact tensiunea aplicată. In acest scop, aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de etalonare a tensiunii potențiometrului, bazat pe principiul metodei prin opoziție a lui Poggendorff.

Pentru etalonare, se leagă, respectînd polaritatea, între bornele polarografului un element normal Weston, a cărui forță electromotrice este, la temperatura de 20 °C, 1,018 7 V, și comutatorul *10* se așază în poziția *elementul normal singur*. Se închide întrerupătorul acumulatorului *17*, se deblochează oglinda galvanometrului, se aprinde lampa acestuia și se aduce semnul luminos, mutînd lampa, aproximativ în dreptul gradației 1 a scalei ordonatelor.

Se reglează tensiunea cu ajutorul reostatului *13* (v. fig. 26) pînă cînd se citește la voltmetru 3,8 V (în cazul unui acumulator de 4 V, care este cel mai întrebuințat); se așază contactul alunecător pe spira a cincea, în dreptul gradației 9,3 (a nu se confunda cu 93) și se aduce sensibilitatea galvanometrului la 1/10 sau 1/5. Supraveghindu-se semnul luminos, se apasă scurt timp (ca la transmițătorul Morse) pe taster-ul *21* notat: *cu rezistență*. Semnul luminos se deplasează spre dreapta sau spre stînga.

Se rotește puțin butonul reostatului pentru reglarea tensiunii *13* într-un sens sau în altul, și se repetă apăsarea pe taster. Dacă deplasarea este mai mare se rotește în sens invers și se procedează în

Scanned with OKEN Scanner

același mod, pînă cînd, prin tatonare, se găsește poziția butonului reostatului *13*, pentru care semnul luminos nu se mai mișcă la apăsarea pe taster. Din acest moment se repetă operația apăsînd pe tasterul notat: *fără rezistență*.

De obicei la această ultimă reglare, care este mai fină, nu se poate găsi o poziție pentru care semnul luminos să rămînă complet nemișcat și, în acest caz, se potrivește la poziția corespunzătoare celei mai mici deplasări.

Pentru verificarea și reglarea voltmetrului de control, se înlătură camera obscură a aparatului și, cu ajutorul unei șurubelnițe, se rotește *șurubul* care se găsește în centrul voltmetrului, pînă cînd indicatorul arată exact tensiunea 3,8 V. In felul acesta s-a etalonat voltmetrul și astfel ori de cîte ori se va aduce indicatorul lui în dreptul gradației 3,8 V, manevrînd butonul reostatului de reglare *13*, se poate constata că la capetele potențiometrului sînt 3,8 V și căderea de tensiune pentru fiecare spiră este 0,2 V.

Se va explica, teoretic, pe scurt, această etalonare.

Pentru ca prin circuitul format din pila Weston, galvanometrul și porțiunea potențiometrului cuprinsă între capătul lui pozitiv și contactul alunecător *16* (v. fig. 37) să nu treacă nici un curent la apăsarea pe taster, trebuie ca la capetele aceleiași porțiuni de potențiometru să existe o tensiune opusă, de 1,018 7 V. Ținînd seamă că pe fiecare spiră trebuie să fie o cădere de tensiune de 0,2 V, se poate afla printr-o regulă de trei simplă în ce loc, de-a lungul potențiometrului, trebuie așezat contactul alunecător, pentru a îndeplini condiția de mai sus.

Se așază contactul alunecător pe spira respectivă în dreptul gradației respective și se apasă pe buton. Dacă semnul luminos se deplasează, înseamnă că pe o spiră, căderea de potențial este sau mai mare sau mai mică decît 0,2 V și atunci se variază tensiunea adusă la capetele potențiometrului, pînă cînd semnul luminos nu se mai mișcă, ceea ce înseamnă că și această ultimă condiție a fost îndeplinită.

In același mod se calculează pe ce spiră trebuie pus contactul alunecător, dacă se lucrează cu un acumulator de 2 V.

Încărcarea tamburului fotografic. Hîrtia fotosensibilă întrebuințată în polarografie are o lungime de 200 cm sau 400 cm, o lățime de 10 cm și este rulată în sensul lungimii, cu stratul sensibil spre interior. Stratul sensibil este o emulsie de bromură de argint foarte sensibilă, ortocromatică și se prelucrează la lumina roșie (inactinică).

Pentru economisirea hîrtiei fotosensibile, se rulează din nou hîrtia cu stratul sensibil în sus, la lumina roșie în camera obscură, după ce în prealabil s-au curățit piesele tamburului fotografic de vaselina cu care erau unse și mîinile au fost spălate bine cu săpun, pentru a nu lăsa urme pe hîrtia sensibilă. Cilindrul 2 (fig. 31) se așază

Scanned with OKEN Scanner

vertical pe masă, i se desface clema şi se introduce în interiorul lui ruloul de hîrtie, avînd grijă ca sensul de rulare al ei să fie invers acelor ceasornicului.

Se manevrează în aşa fel, încît capătul liber al hîrtiei fotosensibile să iasă prin tăietura cilindrului, apoi se prinde cu cealaltă mînă şi se dă drumul ruloului, care se desfăşoară imediat.

Se trage de capătul liber pînă cînd iese din cilindru o porţiune de 22—23 cm hîrtie, care se înfăşoară exterior pe cilindru, cu stratul sensibil în afară, iar peste capăt, după ce s-a întins bine, se prinde clema de fixare. Excesul de hîrtie se rupe la nivelul clemei.

Se închide tamburul fotografic, controlîndu-se ca fanta să fie obturată şi se montează la aparat. Pentru aceasta se trage puternic spre stînga de manşonul axului suportului *12* (fig. 31), se aşază tamburul la locul lui, se liberează axul şi apoi se roteşte cilindrul exterior pînă cînd se blochează, datorită penei *11* (fig. 26).

Acest mod de aşezare a hîrtiei are avantajul că ruloul întreg se găseşte în interiorul tamburului, iar prin sensul înfăşurării, înregistrarea începe de la capătul liber. In felul acesta, dacă se consumă practic numai 5 cm hîrtie sensibilă pentru o polarogramă, la developare se desfac tamburul şi clema de fixare, se desfăşoară hîrtia şi se trage de capătul liber pînă cînd mai ies din cilindrul interior 6—7 cm. Se înfăşoară din nou prinzîndu-se cu clema de fixare şi se rupe la nivelul acesteia.

Porţiunea de hîrtie detaşată se developează, obţinîndu-se polarograma înregistrată, iar tamburul rămîne încărcat, fiind gata pentru o nouă întrebuinţare.

Polarogramele de control. Descrierea se face în special pentru polarografistul începător şi de aceea abundă în precauţii care, pe măsura acumulării experienţei, vor fi simplificate corespunzător, de fiecare în parte.

Intre bornele *5* şi *6* ale polarografului (fig. 26) se leagă o rezistenţă de tipul celor întrebuinţate în radiofonie, care să aibă minimum 10 000 Ω, se deblochează oglinda galvanometrului, după ce s-a verificat ca în ferestruica reductorului de sensibilitate să fie notaţia 1/5 000 şi se închide întrerupătorul acumulatorului *17*. Se reglează tensiunea de la capetele potenţiometrului la 3,8 V cu ajutorul reostatului *13* şi citind valoarea pe voltmetrul de control *30*.

Se aprinde lampa galvanometrului şi semnul luminos se aduce aproximativ la gradaţia 0,5 a scalei ordonatelor, deplasînd în acest scop lampa, şi se deblochează tamburul potenţiometric manevrînd manşonul suportului *12* (fig. 30). Se controlează dacă comutatorul *12* (fig. 26) este în poziţia *singur* (în caz contrar se aduce în această poziţie), se roteşte comutatorul *10* spre stînga, pentru a-l aduce în

Scanned with OKEN Scanner

poziția *catodică*, se așază contactul alunecător pe începutul primei spire și se rotește tamburul potențiometric încet, cu mîna, fără a atinge sîrma potențiometrică, observîndu-se prin oglinda camerei obscure a aparatului, deplasarea semnului luminos de-a lungul fantei tamburului fotografic. Dacă deplasarea se face către stînga, se întrerupe experimentarea și se schimbă între ele legăturile de la bornele *7* și *8* (fig. 26).

Reluîndu-se experimentarea se rotește tamburul potențiometric pînă cînd semnul luminos depășește spre dreapta scala ordonatelor sau contactul alunecător ajunge la sfîrșitul firului potențiometric. Dacă în acest ultim caz semnul luminos nu este aproape de gradația 10 a scalei ordonatelor, se mărește sensibilitatea galvanometrului cu ajutorul reductorului, aducînd în fereastra *5* (fig. 40) notația 1/2 000 sau eventual 1/1 000 etc., pînă cînd semnul luminos este aproape, sau depășește puțin gradația 10.

Se ridică contactul alunecător și se aduce din nou la începutul primei spire a potențiometrului, se ambreiază tamburul potențiometric, se închide întrerupătorul lămpii absciselor (aceasta trebuie să se aprindă), se deșurubează puțin piulița *17* (fig. 31) și se rotește mânșonul *3* pînă cînd gradația 0 a lui ajunge în dreptul indicatorului de pe cilindrul exterior al tamburului, apoi se strînge la loc piulița *17*, se deschide fanta tamburului fotografic, manevrînd butonul *10* și se pune motorul în mișcare, închizînd întrerupătorul respectiv.

Cînd contactul alunecător a ajuns la sfîrșitul firului potențiometric sau semnul luminos a depășit gradația 10 a scalei ordonatelor, se închide obturatorul tamburului fotografic, se ia contactul alunecător de pe tambur, se oprește motorul și se deschid celelalte întrerupătoare, apoi se blochează galvanometrul.

In camera obscură se scoate hîrtia consumată (22—23 cm) și se developează după indicațiile date mai departe.

Dacă aparatul funcționează bine, polarograma obținută trebuie să aibă aspectul redat în fig. 56, caracterizat prin aceea că linia este dreaptă și fără neregularități. Orice aspect deosebit de acesta indică o defectare. In acest caz aparatul se depanează după indicațiile date în capitolul respectiv.

După această verificare, și eventuala depanare a aparatului propriu-zis, se trece la verificarea galvanometrului și a dispozitivului de electroliză.

Pentru aceasta este necesară o soluție $1 \cdot 10^{-3}$ *n* de KCl sau NaCl (substanțe pentru analiză) făcută cu apă distilată, care nu a fost filtrată.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece executarea acestei verificări constituie o analiză, se va de tehnica ei detaliată, care va servi de model pentru toate celelalte analize.

1. Se controlează dacă comutatorul *10* (fig. 26) este aşezat în poziţia „0" (circuitul electrolitic deschis), dacă sensibilitatea galvanometrului este 1/5 000 şi dacă contactul alunecător este ridicat de pe potenţiometru.

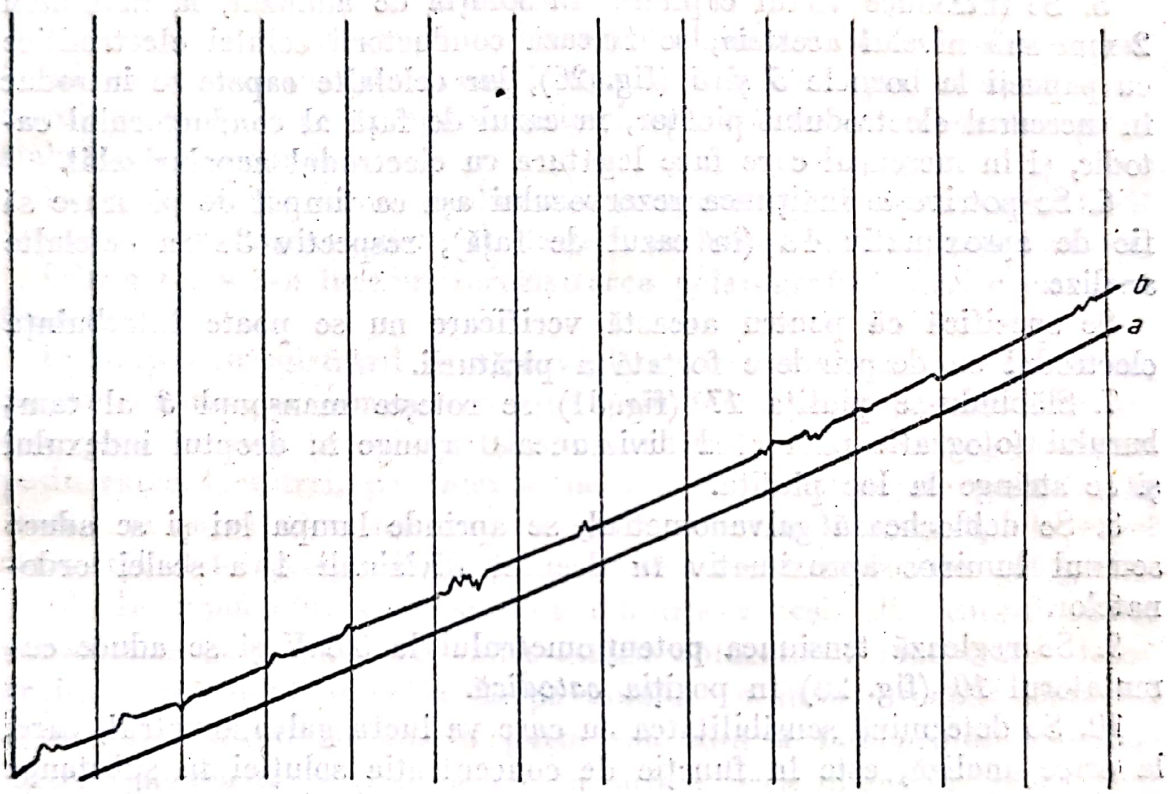


Fig. 56. Polarograma de control nr. 1:
curba *a* — contacte bune; curba *b* — contacte defecte

Prima şi ultima precauţie sînt necesare în primul rînd pentru ca în cazul scurtcircuitării electrozilor din greşeală, de exemplu cufundînd electrodul picător în mercurul care formează celălalt electrod, să nu treacă prin galvanometru un curent de intensitate prea mare, care ar putea să-l deterioreze, iar în al doilea rînd, pentru a nu ajunge la acelaşi rezultat, lucrînd cu o soluţie de concentraţie mare şi uitînd galvanometrul reglat la o sensibilitate mare.

2. Se închide întrerupătorul acumulatorului, pentru ca în timpul operaţiilor următoare tensiunea acestuia să se stabilizeze.

3. Se aduce în vasul de analiză, în cazul de faţă Spalenka, mercurul care formează electrodul nepolarizabil, în cantitate suficientă pentru a acoperi complet contactul de platină al vasului, apoi cîţiva mililitri din soluţia de analizat (NaCl $1 \cdot 10^{-3}$ *n*). Înălţimea soluţiei deasupra mercurului trebuie să fie la orice analiză de minimum 5 mm.

4. Se ridică rezervorul cu mercur în inelul de sus al stativului, aşteptîndu-se să înceapă picurarea sau se coboară capilara, întoarsă cu vîrful în jos, în funcţie de poziţia de repaus a electrodului.

Este necesar ca polarografistul să se deprindă a nu întrebuinţa electrodul picător înainte de a-l scoate din poziţia de repaus, aşa cum s-a arătat mai sus, căci altfel este foarte probabil să intre apă în capilară defectîndu-o.

5. Se introduce vîrful capilarei în soluţia de analizat, la minimum 2 mm sub nivelul acesteia, se fixează conductorii celulei electrolitice cu papucii la bornele *5* şi *6* (fig. 26), iar celelalte capete se introduc în mercurul electrodului picător, în cazul de faţă al conductorului catodic, şi în mercurul care face legătura cu electrodul nepolarizabil.

6. Se potriveşte înălţimea rezervorului aşa ca timpul de picurare să fie de aproximativ 4 s (în cazul de faţă), respectiv 3 s în celelalte analize.

Se specifică că pentru această verificare nu se poate întrebuinţa electrodul cu desprindere forţată a picăturii.

7. Slăbindu-se piuliţa *17* (fig. 31) se roteşte manşonul *3* al tamburului fotografic pînă cînd diviziunea 0 ajunge în dreptul indexului şi se strînge la loc piuliţa.

8. Se deblochează galvanometrul, se aprinde lampa lui şi se aduce semnul luminos aproximativ în dreptul diviziunii 1 a scalei ordonatelor.

9. Se reglează tensiunea potenţiometrului la 3,8 V şi se aduce comutatorul *10* (fig. 26) în poziţia *catodică*.

10. Se determină sensibilitatea cu care va lucra galvanometrul, care, la orice analiză, este în funcţie de concentraţia soluţiei în substanţa de determinat.

Pentru aceasta se aduce contactul alunecător pe începutul primei spire a tamburului potenţiometric debreiat şi se roteşte acesta din urmă cu mîna, supraveghindu-se semnul luminos.

Se observă în general că la început acesta rămîne pe loc sau se deplasează foarte puţin spre dreapta, pentru ca de la un moment dat să înceapă să se deplaseze din ce în ce mai mult, pînă cînd depăşeşte diviziunea 10 a scalei ordonatelor. Cînd s-a produs aceasta, se roteşte tamburul înapoi pînă cînd semnul luminos, care revine spre poziţia de echilibru, nu se mai deplasează spre stînga la rotirea cu o jumătate de tură a tamburului potenţiometric. Se măreşte acum sensibilitatea galvanometrului, pînă cînd semnul luminos ajunge aproximativ la jumătatea scalei şi se reia încercarea de la început. De data aceasta, deplasările semnului luminos sînt mai vizibile şi, în cazul de faţă, chiar puţin după începerea rotirii tamburului potenţiometric se observă o deplasare rapidă către dreapta, urmată de o întoarcere rapidă pînă aproape de poziţia iniţială.

Scanned with OKEN Scanner

In cazul cînd deplasarea depăşeşte gradaţia 10, se micşorează sensibilitatea, iar dacă nu o depăşeşte, se măreşte sensibilitatea şi se încearcă din nou.

In principiu se fixează sensibilitatea, pentru care deplasările semnului luminos sînt cît mai mari, însă se menţin între diviziunile 0 şi 10 ale scalei ordonatelor. Numai astfel toate amănuntele curbei polarografice vor fi înregistrate pe hîrtia fotosensibilă, fără a-i depăşi marginile. Se notează sensibilitatea aleasă.

11. Se închide întrerupătorul lămpii absciselor şi se roteşte tamburul potenţiometric pînă cînd lampa se aprinde, apoi se aşază contactul alunecător pe începutul primei spire a potenţiometrului şi se ambreiază tamburul.

12. Se deschide fanta tamburului fotografic manevrînd obturatorul şi se pune în mişcare motorul electric, închizînd întrerupătorul *motor*.

Prin aceasta s-a început înregistrarea polarografică, deci executarea analizei.

In timpul înregistrării se supraveghează mişcarea semnului luminos, privind în oglinda camerei obscure, prin fereastra roşie. Dacă aceasta este prea închisă la culoare şi semnul nu se poate vedea, se ridică puţin rama ferestrei, privindu-se pe sub ea. Aceasta este posibil însă numai în cazul cînd nu este în spate o sursă luminoasă, ale cărei raze, reflectate de oglindă, să poată lumina fanta tamburului fotografic.

13. In momentul cînd semnul luminos a ieşit din cadrul scalei ordonatelor se închide cu mîna stîngă obturatorul tamburului fotografic şi concomitent se ia de pe tambur cu mîna dreaptă contactul alunecător, lăsîndu-se într-o parte sau alta a tamburului potenţiometric, pentru a nu permite ca un curent prea intens să treacă prin galvanometru. După aceasta se deschid toate întrerupătoarele, se aduce butonul 10 în poziţia „0" şi se blochează galvanometrul.

14. Dacă nu mai este de executat altă analiză, se scoate capilara din soluţie, se usucă prin absorbţie cu hîrtie de filtru şi se aşază în poziţia de repaus.

15. După înregistrarea unei polarograme, niciodată nu se lasă hîrtia folosită în tamburul fotografic, ci se scoate, încărcînd tamburul din nou şi se developează sau se păstrează la întuneric pînă la developare.

Polarograma astfel obţinută trebuie să aibă aspectul din fig. 57. Pe ea se observă — de la stînga spre dreapta — maxima oxigenului *m*, a doua treaptă a oxigenului *o*, treapta depunerii ionului Na^+ sau K^+ (Na^+) şi creşterea curentului cauzată de descompunerea apei.

Se va observa regularitatea oscilaţiilor curbei şi în special aspectul ei în punctul de cădere al maximei *c*.

Dacă oscilaţiile sînt neregulate şi prima polarogramă de control a fost bună, se reface încercarea cu un timp de picurare de 4,5 s.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă şi acum oscilaţiile sînt neregulate trebuie schimbată capilara, deoarece a fost manevrată greşit şi a intrat apă în ea.

Dacă aspectul punctului de căderе a maximei *c* este asemănător cu unul din celе trei aspecte date în fig. 58, galvanometrul este, pentru

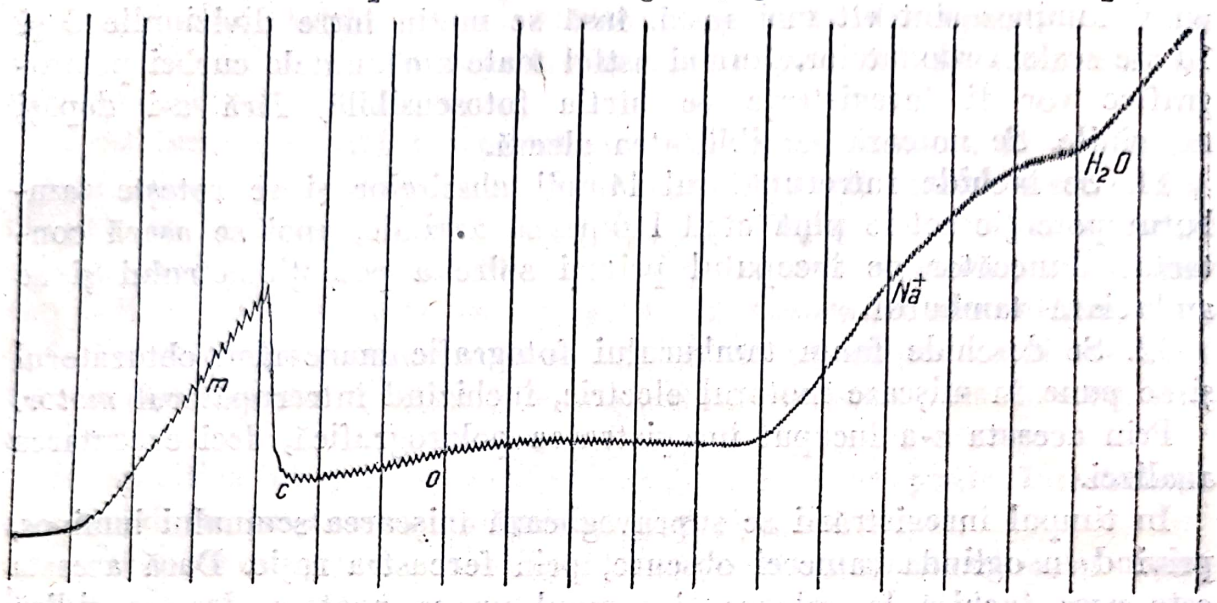


Fig. 57. Polarograma de control nr. 2:
m — maxima primei trepte a oxigenului; *c* — căderea maximei; *o* — a doua treaptă a oxigenului; *Na*⁺ — treapta ionului K⁺ sau Na⁺; H_2O descompunerea apei

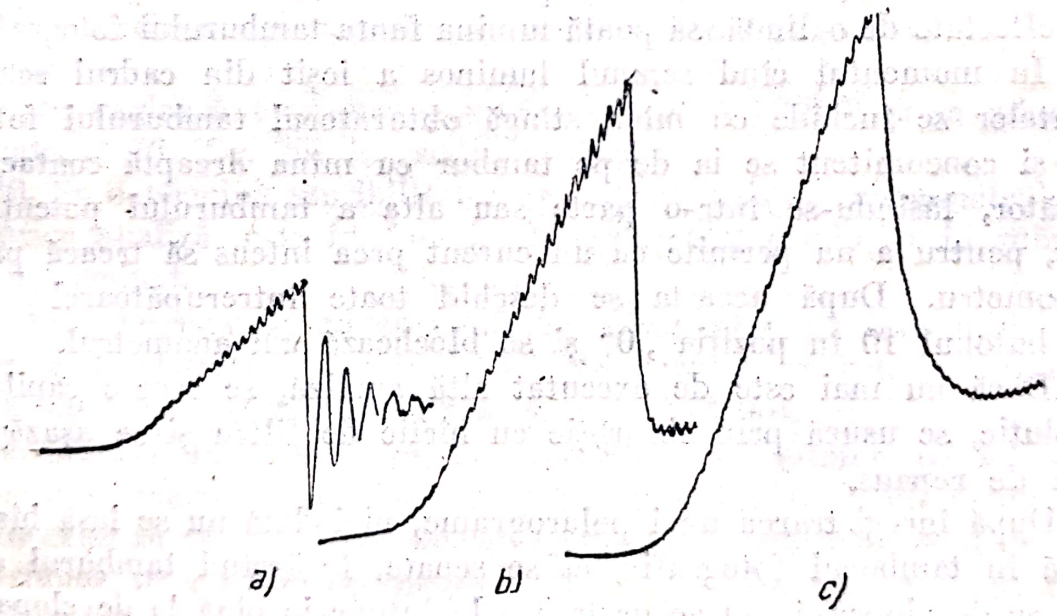


Fig. 58. Diferite aspecte ale căderii maximei, în funcţie de amortizarea galvanometrului:
a — galvanometrul nu este amortizat; *b* — galvanometrul este amortizat just; *c* — galvanometrul este supraamortizat

primul caz, prea puţin amortizat, pentru al doilea caz, amortizat exact, iar pentru al treilea caz, supraamortizat.

Din momentul în care s-a obţinut o polarogramă de control mulţumitoare, instalarea şi controlul polarografului trebuie considerate terminate şi aparatul poate executa orice fel de analize.

CAPITOLUL V

DETERMINĂRI CALITATIVE

§ 18. Condiţii în care sînt posibile determinările polarografice calitative

Determinările polarografice calitative se bazează pe aflarea potenţialului, la care se produce depolarizarea electrodului polarizabil fizico-chimic, potenţial considerat specific fiecărui depolarizant în parte. Practic, aceste determinări se fac prin interpretarea polarogramelor şi ele sînt posibile numai atunci cînd se pot obţine pe curbele polarografice trepte bine trasate, cît mai apropiate de aspectul ideal.

Pentru aceasta este necesar în primul rînd ca, în soluţia analizată, componentul care trebuie determinat să se găsească într-o singură formă — mai ales cînd este legat într-un complex — şi de asemenea, dacă în soluţie se mai găsesc şi alţi componenţi depolarizanţi, potenţialele lor de depolarizare să fie suficient de diferite de al celui care interesează.

Din cele expuse în prima parte s-a văzut că, în comportarea electrolitică a unui corp, joacă rol foarte însemnat, pe lîngă natura lui chimică şi gradul de hidratare sau alţi factori. Atît hidratarea cît şi legarea în alţi complecşi sînt fenomene care schimbă — mai mult sau mai puţin — natura chimică a particulei care ajunge la electrod. Dacă, de exemplu, atomul de litiu s-ar hidrata, la o temperatură mai înaltă, numai cu 100 molecule de apă în loc de 150 (v. tabela 2), el ar depolariza electrodul la un potenţial mai mic decît — 2,31 V. Faţă de aceasta, dacă la o anumită temperatură soluţia de analizat ar conţine şi hidrat cu 150 molecule de apă şi hidrat cu 100 molecule de apă, este de la sine înţeles că potenţialul care s-ar determina ar fi şi el mai mic decît — 2,31 V şi deci determinarea ar fi eronată.

In exemplul de mai sus, eroarea se datoreşte faptului că izolarea electrică a ionilor de litiu este diferită şi ca urmare spargerea stratului izolator începe să devină eficace chiar la un potenţial mai mic decît normal.

Scanned with OKEN Scanner

In condiţii experimentale obişnuite este relativ puţin probabil să se întîlnească în aceeaşi soluţie hidraţi atît de mult deosebiţi între ei — în ceea ce priveşte numărul moleculelor de apă de hidratare, încît să producă pe curba polarografică trepte diferite. Este bine totuşi ca, atunci cînd se obţin rezultate care nu concordă cu prevederile, fie că este vorba de o deplasare a potenţialului, fie că este vorba de apariţia unor trepte duble sau chiar multiple, să nu se elimine dintre cauzele probabile şi existenţa mai multor hidraţi diferiţi, căci este totuşi posibil ca explicarea nepotrivirii să conste tocmai în aceasta.

O importanţă mai mare decît a moleculelor apei de hidratare o are numărul moleculelor formatorului de complex, de exemplu ale amoniacului, care, împreună cu compusul pe care îl leagă în complex, alcătuiesc particulele depolarizante. In aceste cazuri, una sau două molecule ale formatorului de complex în plus sînt de multe ori suficiente pentru a schimba cu mult stabilitatea particulei. Se poate ajunge astfel de la o particulă uşor depolarizantă la o particulă foarte greu sau de loc depolarizantă.

Iată deci că, în acest din urmă caz, se poate întîlni toată gama de denaturări ale rezultatelor, de la simpla deplasare a potenţialului de depolarizare (formarea a doi sau mai mulţi complecşi cu proprietăţi electrochimice apropiate) pînă la dispariţia treptei polarografice (formarea unor complecşi care, în condiţiile experimentale proprii polarografiei, nu au proprietăţi depolarizante).

O atenţie deosebită trebuie acordată de asemenea şi ionilor complecşi, care pot rezulta dintr-o hidroliză progresivă.

In practică, condiţiile enumerate mai sus sînt uşor realizabile, prin alegerea justă a compoziţiei soluţiei de analizat. In cazul unora dintre cercetările ştiinţifice şi mai cu seamă atunci cînd se lucrează cu soluţii de compoziţie chimică necunoscută, verificarea îndeplinirii acestor condiţii este strict necesară, deoarece neîndeplinirea lor poate duce la erori foarte grave.

O studiere atentă a desfăşurării dinamice a fenomenelor depolarizării arată că potenţialul la care începe creşterea curentului de electroliză, deci depolarizarea, este dependent şi de concentraţia depolarizantului, ceea ce, oricum, complică determinările calitative bazate pe acesta. In fig. 59 este redată variaţia potenţialului de depolarizare în funcţie de concentraţia depolarizantului.

S-a văzut că, dacă se cufundă, de exemplu, o lamă de zinc în soluţii de sulfat de zinc de diferite concentraţii, ea va căpăta potenţiale diferite, cu atît mai mari în valoare negativă, cu cît este mai mică concentraţia cationului Zn^{2+} din soluţie. Deoarece aceste potenţiale măsoară autopolarizarea electrodului, se poate deduce că depolarizarea lui se va produce numai atunci cînd va putea să aibă din exterior

In condiţii experimentale obişnuite este relativ puţin probabil să se întîlnească în aceeaşi soluţie hidraţi atît de mult deosebiţi între ei — în ceea ce priveşte numărul moleculelor de apă de hidratare, încît să producă pe curba polarografică trepte diferite. Este bine totuşi ca, atunci cînd se obţin rezultate care nu concordă cu prevederile, fie că este vorba de o deplasare a potenţialului, fie că este vorba de apariţia unor trepte duble sau chiar multiple, să nu se elimine dintre cauzele probabile şi existenţa mai multor hidraţi diferiţi, căci este totuşi posibil ca explicarea nepotrivirii să conste tocmai în aceasta.

O importanţă mai mare decît a moleculelor apei de hidratare o are numărul moleculelor formatorului de complex, de exemplu ale amoniacului, care, împreună cu compusul pe care îl leagă în complex, alcătuiesc particulele depolarizante. In aceste cazuri, una sau două molecule ale formatorului de complex în plus sînt de multe ori suficiente pentru a schimba cu mult stabilitatea particulei. Se poate ajunge astfel de la o particulă uşor depolarizantă la o particulă foarte greu sau de loc depolarizantă.

Iată deci că, în acest din urmă caz, se poate întîlni toată gama de denaturări ale rezultatelor, de la simpla deplasare a potenţialului de depolarizare (formarea a doi sau mai mulţi complecşi cu proprietăţi electrochimice apropiate) pînă la dispariţia treptei polarografice (formarea unor complecşi care, în condiţiile experimentale proprii polarografiei, nu au proprietăţi depolarizante).

O atenţie deosebită trebuie acordată de asemenea şi ionilor complecşi, care pot rezulta dintr-o hidroliză progresivă.

In practică, condiţiile enumerate mai sus sînt uşor realizabile, prin alegerea justă a compoziţiei soluţiei de analizat. In cazul unora dintre cercetările ştiinţifice şi mai cu seamă atunci cînd se lucrează cu soluţii de compoziţie chimică necunoscută, verificarea îndeplinirii acestor condiţii este strict necesară, deoarece neîndeplinirea lor poate duce la erori foarte grave.

O studiere atentă a desfăşurării dinamice a fenomenelor depolarizării arată că potenţialul la care începe creşterea curentului de electroliză, deci depolarizarea, este dependent şi de concentraţia depolarizantului, ceea ce, oricum, complică determinările calitative bazate pe acesta. In fig. 59 este redată variaţia potenţialului de depolarizare în funcţie de concentraţia depolarizantului.

S-a văzut că, dacă se cufundă, de exemplu, o lamă de zinc în soluţii de sulfat de zinc de diferite concentraţii, ea va căpăta potenţiale diferite, cu atît mai mari în valoare negativă, cu cît este mai mică concentraţia cationului Zn^{2+} din soluţie. Deoarece aceste potenţiale măsoară autopolarizarea electrodului, se poate deduce că depolarizarea lui se va produce numai atunci cînd va putea să aibă din exterior

potenţiale cu foarte puţin mai mari decît potenţialele de depolarizare, căci numai atunci va exista între cei doi electrozi o tensiune efectivă (E—P) mai mare decît zero, care să dea naştere curentului de electroliză.

Din cele de mai sus trebuie să se tragă concluzia că potenţialul de depolarizare nu poate fi, decît foarte greu, folosit pentru determinările calitative.

Din această cauză, la început nu se făceau pe cale polarografică determinări calitative. Pentru orientare existau totuşi tabele cu potenţiale de depolarizare, care arătau potenţialele la care, în soluţii de concentraţie molară, anumite substanţe produceau începerea depolarizării. Deoarece însă în practică se lucra cu soluţii mult mai diluate, ele nu puteau fi folosite. Aceste tabele au mai mult o importanţă istorică şi reprezintă pentru polarografie ceea ce a reprezentat *seria metalelor* pentru electrochimie.

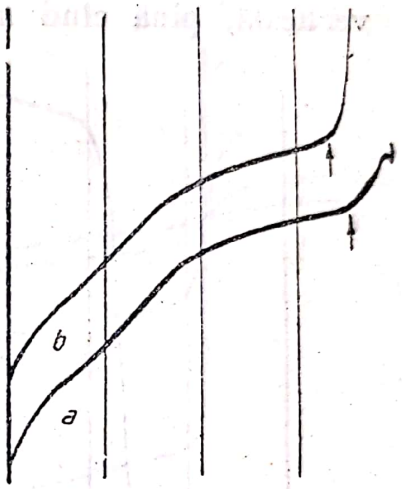


Fig. 59. Variaţia potenţialului de depolarizare în funcţie de concentraţia depolarizantului. Ambele curbe sînt înregistrate cu aceeaşi soluţie în care depolarizantul (*a*) este de 20 de ori mai diluat decît (*b*)

Teoretic, problema determinărilor calitative nu rămînea însă nerezolvată, deoarece se puteau găsi relaţii destul de exacte, care să stabilească şi să exprime dependenţa dintre intensitatea curentului de difuziune, proporţională cu concentraţia, deplasarea potenţialului faţă de o valoare determinată în condiţii standard şi alţi factori influenţi. Această rezolvare este însă greoaie şi a determinat o serie de noi cercetări, care au condus la rezolvarea cea mai simplă, care va fi descrisă fără a stărui asupra demonstrării matematice a valabilităţii ei.

Experienţa a arătat că, dacă la o concentraţie mai mare potenţialul la care începe depolarizarea catodului, de exemplu, este mai pozitiv decît la o concentraţie mai mică, potenţialul la care se atinge curentul de difuziune este mai negativ (fig. 60). Aceasta arată că cele două potenţiale caracteristice, deplasîndu-se în sensuri diferite, pot avea un punct de simetrie. Dacă acest punct se află pe treapta polarografică şi este independent de concentraţia soluţiei şi de ceilalţi factori care determină valoarea potenţialului de depolarizare, el trebuie să fie caracteristic naturii chimice a depolarizantului.

Verificarea experimentală a acestei deducţii s-a făcut polarografiind soluţiile aceluiaşi depolarizant, de concentraţii din ce în ce mai mici şi avînd în vedere ca celelalte caracteristici ale soluţiei să nu se schimbe. In acest caz cele două potenţiale caracteristice se apropie

Scanned with OKEN Scanner

din ce în ce mai mult, pentru ca, teoretic, la o diluţie infinită ele să se suprapună.

In fig. 61 se poate observa că proiecţiile acestor puncte pe axa absciselor sînt simetrice faţă de punctul *a*. De asemenea, perpendiculara ridicată din acest punct taie toate treptele la jumătatea înălţimii lor.

Dacă se vor deplasa aceste trepte printr-o mişcare de translaţie verticală, pînă cînd mijlocul înălţimilor lor s-ar suprapune într-un

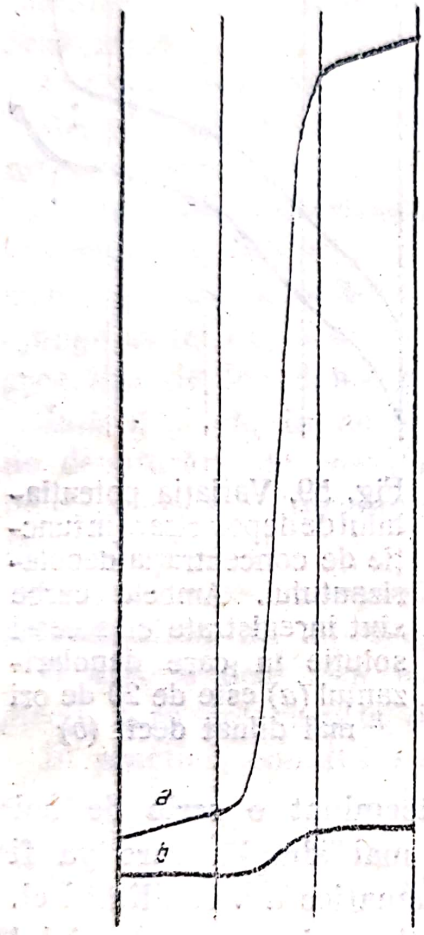


Fig. 60. Variaţia potenţialului de depolarizare şi potenţialul la care se atinge curentul de difuziune. Soluţia cu care s-a înregistrat curba (*a*) conţine de 13 ori mai mult ion Cd^{2+} decît cea cu care s-a înregistrat curba (*b*)

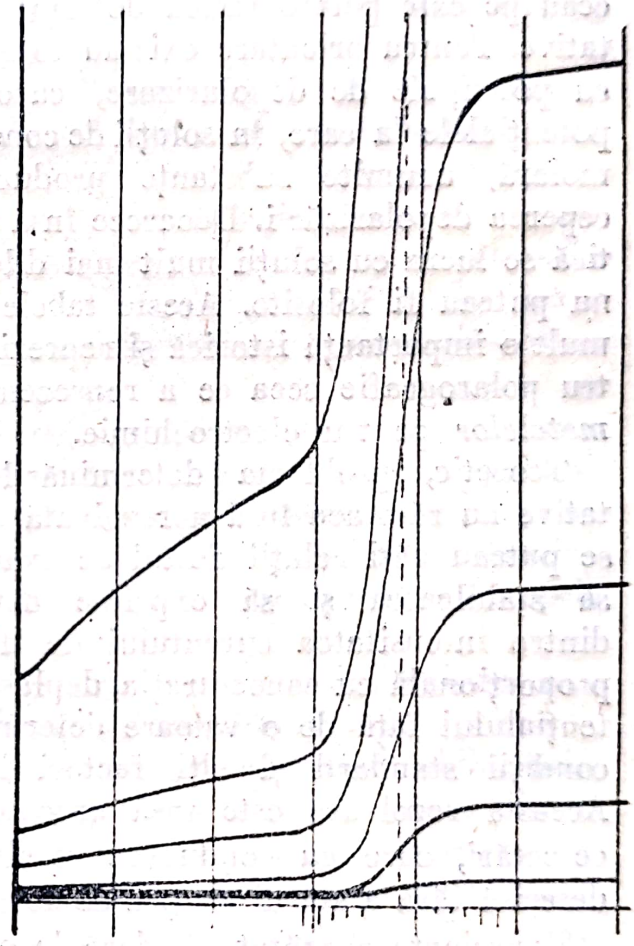


Fig. 61. Apropierea potenţialelor de depolarizare şi de atingere a curentului de difuziune, în funcţie de micşorarea concentraţiei depolarizantului. Înregistrările sînt făcute cu electrod cu desprindere forţată

singur punct, se va obţine aspectul din fig. 62, care demonstrează geometric că punctul de simetrie al celor două puncte caracteristice ale unei trepte polarografice se găseşte chiar pe treaptă şi anume la jumătatea înălţimii ei. Prin analiza matematică se poate demonstra că el este chiar punctul de inflexiune al treptei.

Condiţiile experimentării şi fig. 61 şi 62 demonstrează că punctul de inflexiune al treptei polarografice se găseşte totdeauna la acelaşi

potențial, independent de concentrația soluției analizate. El este deci caracteristic naturii chimice a depolarizantului și poate fi folosit pentru determinarea calitativă a acestuia din urmă.

Se va întrebuința pentru denumirea acestui punct termenul *jumătate de treaptă sau jumătatea treptei,* care este mai just decît *semiundă, semipalier* etc. și se va defini potențialul care îl caracterizează ca: limita către care tind potențialul de depolarizare și potențialul la care se atinge curentul de difuziune, atunci cînd concentrația depolarizantului tinde către zero. Potențialul acesta se numește potențialul *jumătății de treaptă* sau al *jumătății treptei* și se notează cu $\pi_{1/2}$.

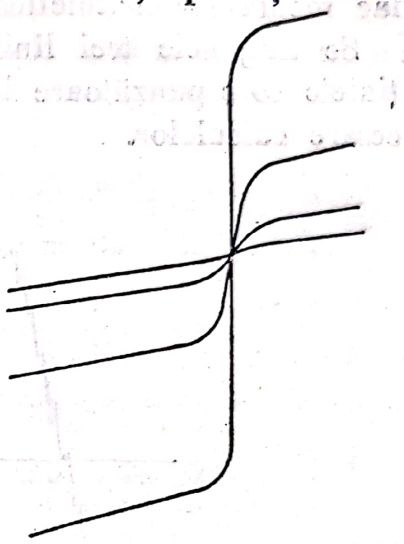


Fig. 62. Curbele din fig. 61 deplasate pe verticală pînă la suprapunerea mijloacelor treptelor

Jaroslav Heyrovsky a demonstrat că, în loc de a se micșora concentrația depolarizantului se poate micșora sensibilitatea galvanometrului, avînd în plus avantajul unei simplificări maxime a experimentării, prin faptul că se lucrează cu aceeași soluție, deci se păstrează absolut aceleași condiții la toate determinările.

§ 19. Metodele care pot fi folosite pentru determinarea potențialului jumătății treptei

Dacă treapta polarografică ar avea aspectul unei curbe simple, ar exista desigur o singură metodă. Treapta este formată însă dintr-o înșiruire de oscilații, provocate de variația suprafeței picăturilor care micșorează exactitatea măsurărilor, constituind în același timp unul din principalele motive care au dus la numeroasele încercări ce s-au făcut pentru modificarea sau înlocuirea electrodului de mercur picător.

In funcție de diferitele aspecte, pe care le poate avea treapta polarografică, se deosebesc următoarele metode de determinare a potențialului jumătății treptei.

Cele două platforme ale treptei sînt perfect paralele (fig. 63, *a*). Prin mijlocul oscilațiilor fiecărei platforme se trage cîte o linie dreaptă (linia de simetrie a oscilațiilor). Se măsoară distanța verticală dintre aceste linii, înălțimea treptei, și se împarte la doi aflîndu-se înălțimea jumătății treptei. La această înălțime se trasează o a treia linie, paralelă cu celelalte două. Dacă porțiunea crescătoare a treptei este liniară, punctul unde ea intersectează ultima linie trasată este chiar punctul de inflexiune, căruia îi corespunde potențialul jumătății treptei.

Dacă şi porţiunea crescătoare are oscilaţii, se trage şi pe ea o linie de simetrie a oscilaţiilor şi intersecţia ei cu a treia paralelă este punctul căutat.

Cele două platforme nu sînt perfect paralele. In acest caz se determină convenţional — aşa cum se va vedea mai jos — potenţialul de depolarizare şi potenţialul la care s-a atins curentul de difuziune, iar media lor aritmetică reprezintă potenţialul jumătăţii de treaptă.

Se trag cele trei linii de simetrie ale treptei (fig. 63 *b*). Potenţialele corespunzătoare intersecţiilor lor sînt cele două potenţiale necesare calculelor.

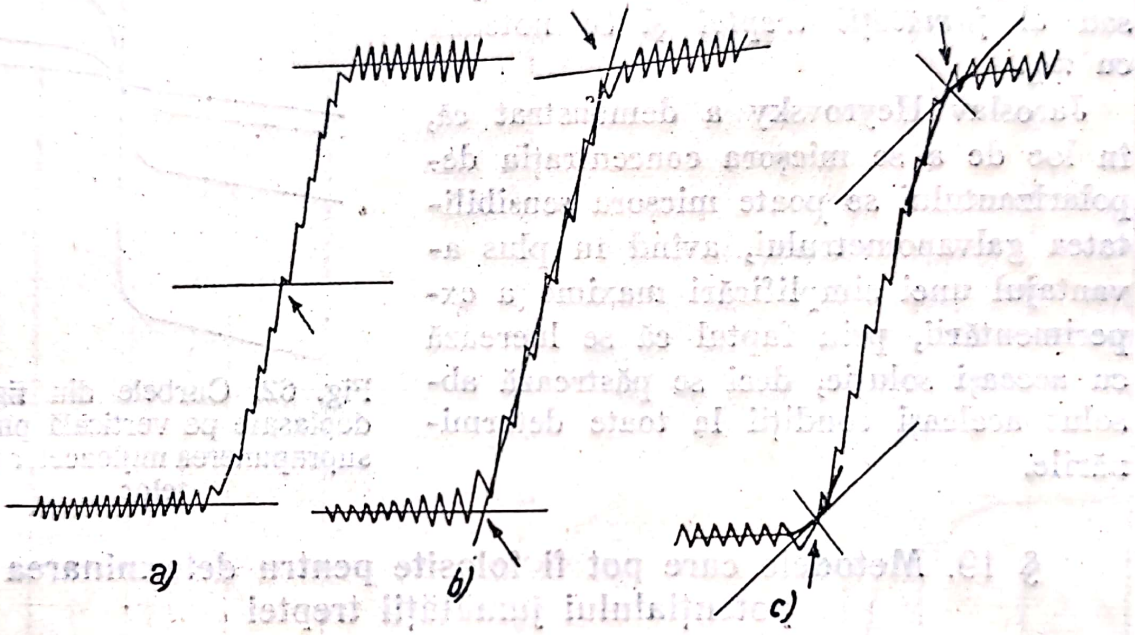


Fig. 63. Sisteme de măsurare a treptelor polarografice

Se trag cu creionul liniile de simetrie ale curburilor treptei, apoi la ambele se trag tangente de 45° (Heyrovsky) sau 35°16′ (Semerano). Punctele de tangenţă corespund potenţialelor necesare calculelor (fig. 63 *c*).

Procedeul celor trei linii de simetrie dă rezultatele cele mai exacte.

După determinarea punctelor de intersecţie trebuie să se facă măsurătorile respective, din care să se deducă potenţialele jumătăţii treptelor.

S-a arătat anterior că tamburul fotografic înregistrează automat pe polarogramă liniile de abscise, corespunzătoare începutului fiecărei spire parcurse de contactul alunecător şi că, deoarece fiecare spiră produce o cădere de potenţial de 0,2 V sau 0,1 V după cum acumulatorul întrebuinţat este de 4 V sau 2 V, distanţa dintre două abscise succesive reprezintă 0,2 V, respectiv 0,1 V. (Pentru simplificare, în tot restul lucrării se va presupune că se lucrează cu un

acumulator de 4 V). Distanţa aceasta trebuie să fie de 10 mm şi deci, fiecărui milimetru lungime îi corespunde un potenţial de 0,02 V.

Cînd trebuie să se facă o determinare calitativă, se va măsura deci în milimetri distanţa dintre abscise corespunzătoare potenţialului zero (începutul polarogramei) şi punctul sau punctele care interesează. Înmulţind valorile obţinute cu 0,02 (echivalentul de potenţial al milimetrului) se află valorile căutate, exprimate în volţi.

Măsurările trebuie făcute şi ele nu paralel cu marginile polarogramelor, ci perpendicular pe liniile de abscisă, din motivele arătate mai sus. Ele se pot face cu o riglă gradată sau mai bine cu un echer, citind şi jumătăţile de milimetru (cu aproximaţie). Cînd este necesară o exactitate mare, la determinarea potenţialelor jumătăţilor unor trepte noi, aproximaţia se poate face la 0,25 mm.

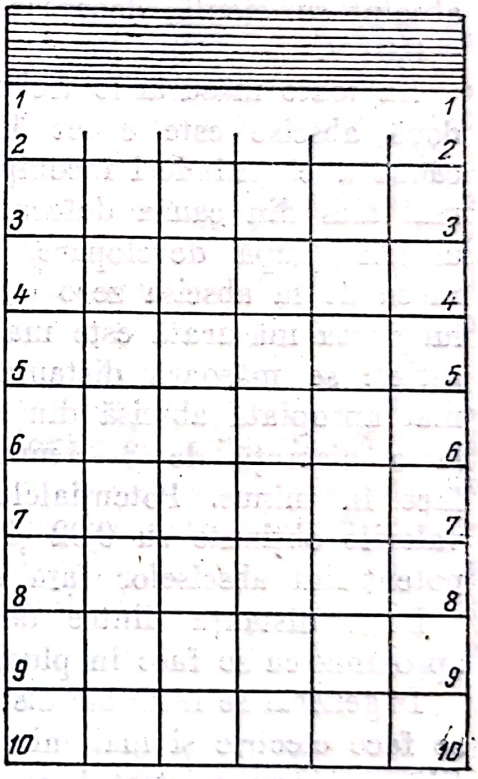


Fig. 64. Instrument pentru măsurarea treptelor

In cazul întrebuinţării unui echer, cateta negradată a acestuia se aşază exact pe abscisa zero şi se dă instrumentului o mişcare de translaţie, pînă cînd punctul, al cărui potenţial trebuie aflat, apare în dreptul catetei gradate. Se citeşte distanţa şi din aceasta se află potenţialul.

Mai practică este folosirea unui dreptunghi de celuloid de dimensiunile 10×6 cm pe care sînt trasate liniile ce se văd în fig. 64. Măsurările se fac ca şi cu echerul.

Desigur, măsurările nu trebuie făcute totdeauna de la abscisa zero, cu atît mai mult cu cît aceasta nici nu apare obligatoriu în toate polarogramele. Ele se pot face de la orice abscisă, cu condiţia de a i se cunoaşte potenţialul corespunzător.

Se va determina acum precizia cu care trebuie executată o măsurare, pentru a obţine rezultate exacte. Se presupune că se utilizează un acumulator de 4 V, la care eroarea de măsurare are cel mai mare efect.

Pe o curbă polarografică se obţin două trepte, cu o soluţie minerală, care are ca electrolit indiferent NaCl în concentraţie 1 n. (Aceasta înseamnă că potenţialul anodic este zero, deci nu mai este nevoie de corectarea potenţialelor jumătăţilor de treaptă). Se măsoară distanţele dintre punctele de inflexiune ale treptelor şi abscisa

zero, găsind 25,5 mm respectiv 79 mm, ceea ce corespunde potențialelor de —0,51 V și —1,58 V. Căutînd în tabele se găsește că la potențialele acestea nu se depune nici un cation, în schimb la potențiale foarte apropiate, anume —0,49 V și —1,55 V se depun ionii de Tl^+, respectiv Mn^{2+}.

Greșind cu 1 mm la măsurare, nu se poate face o confuzie, deoarece potențialul jumătății de treaptă aflat diferă de cel real numai cu 0,02 V; și, după cum se poate vedea din anexă, potențialele de depunere ale ionilor diferă între ele cu mai mult de 0,04 V.

In concluzie, limita de precizie de 0,5 mm care s-a fixat este absolut suficientă, deoarece dă o eroare de potențial mai mică decît ±0,01 V.

La toate măsurările trebuie verificat mai întîi dacă distanța dintre două abscise este exact 10 mm. De obicei ea este mai mare din cauza unei întinderi incomplete a hîrtiei polarografice în tambur, dar mai ales din cauza deformărilor pe care le suferă hîrtia în timpul uscării (după developare, fixare și spălare). In acest caz, măsurarea de la abscisa zero dă totdeauna erori, cu atît mai mari cu cît lungimea măsurată este mai mare. Această eroare se poate îndepărta astfel: se măsoară distanța dintre punctele care interesează și cea mai apropiată abscisă din stînga sau dreapta lor. Dacă punctele sînt la o distanță de 3—6 mm de abscise, aproximarea de 0,5 mm se face în minus. Potențialele punctelor se determină apoi înmulțind valorile obținute cu 0,02 și adunînd, respectiv scăzînd, rezultatele cu potențialul absciselor față de care s-a făcut măsurarea.

Dacă distanța dintre două abscise este mai mică decît 10 mm, aproximarea se face în plus, cînd punctele sînt la 2—5 mm de abscise.

In general se întîlnesc distanțe mai mari cînd uscarea polarogramelor se face electric și mai mici cînd uscarea se face liber, polarogramele fiind așezate cu stratul de gelatină în sus.

Sînt și cazuri cînd determinarea potențialului jumătății treptei este aparent sau real imposibilă. Aceste situații se întîlnesc atunci cînd treptele obținute nu au decît o singură platformă.

Potențialul jumătății de treaptă al treptelor care nu au decît platforma superioară poate fi determinat în unele cazuri, și anume atunci cînd depolarizarea începe la tensiunea zero sau aproape de zero, prin înregistrarea anod-catodică a curbei, cînd poate apărea și platforma inferioară.

Dacă însă depolarizantul face parte dintr-un sistem redox cu ambele faze solubile și stabile, potențialul jumătății de treaptă aflat va fi potențialul redox al sistemului.

In unele cazuri, pentru treptele care nu au platformă inferioară și în toate cazurile, pentru treptele care nu au platformă superioară, lipsa unei platforme se datorește suprapunerii a două trepte, care

se produc la potențiale apropiate. In aceste cazuri, determinarea potențialului jumătății treptei depolarizantului care interesează nu poate fi făcută decît după îndepărtarea celuilalt depolarizator. Dacă aceasta nu se poate face prin precipitare, neutralizare etc., ci numai prin legarea acestuia într-un complex, este absolut necesar ca reactivul care formează complexul să nu reacționeze și cu depolarizantul care interesează, căci în acest caz s-ar afla potențialul jumătății de treaptă a complexului în care intră și depolarizantul și nu al lui ca atare.

Se subliniază că polarografia, mai ales în domeniul chimiei anorganice, întrebuințează o terminologie confuză, care, de multe ori, poate da naștere la interpretări greșite. Astfel se spune de obicei că ionul Cd^{2+}, de exemplu, dă treaptă la potențialul $-0{,}63$ V în mediu neutru sau acid (prin aceasta se înțelege $\pi^1/_2 = -0{,}63$ V), la $-0{,}85$ V în mediu amoniacal și la $-1{,}15$ V în mediu de cianuri. Deși această exprimare nu este lipsită de justificare, este mai bine să se vorbească de potențialele la care dau treaptă ionul cadmiu și complecșii lui cu amoniacul și cianurile, specificîndu-se chiar formula complexului. In felul acesta, pe lîngă respectarea realității se motivează și faptul că același ion poate produce depolarizarea electrodului de potențiale diferite.

In sfîrșit, mai trebuie să se arate că sînt unii depolarizatori, care dau trepte neregulate, cum ar fi de exemplu componenții toxici care rezultă din oxidarea medicamentelor arseno-benzenice, substanțele care dau trepte catalitice etc. In aceste cazuri determinarea potențialului jumătății de treaptă este imposibilă. Pentru identificarea treptelor trebuie să se folosească potențialul de depolarizare, numit uneori *potențialul piciorului treptei*, la care se precizează însă și concentrația depolarizantului în soluția analizată.

§ 20. Insemnătatea potențialului electrodului nepolarizabil

In majoritatea cazurilor, deși executarea analizei și a măsurărilor a fost făcută în cele mai bune condiții, potențialele jumătății treptelor care se obțin nu corespund cu cele date în tabele. Aceasta se datorește faptului că în cele expuse pînă acum s-a socotit că anodul are potențialul zero, ceea ce nu corespunde realității.

In capitolul anterior s-a văzut că unii anioni pot reacționa cu cationii mercurului, dînd naștere la produși insolubili sau complecși, care deplasează echilibrul reacțiilor atomizare $\rightleftharpoons$ ionizare $\rightleftharpoons$ dizolvare spre dreapta, negativînd potențialul electrodului. In cele ce urmează se va insista asupra unor altor aspecte particulare ale acestei situații.

Pînă acum s-a considerat pila electrică drept un sistem care poate fi asemănat cu o pompă aspiratoare-respingătoare de electroni, ceea ce în general este just. Dacă se va studia însă mai atent, se va con-

Scanned with OKEN Scanner

stata că ea este formată în realitate din cel puţin două astfel de pompe, care lucrează simultan. Mai mult decît atît, funcţionarea uneia poate să aibă efect invers faţă de funcţionarea celeilalte.

S-a văzut într-adevăr că la cufundarea unui metal în apă sau într-o soluţie, el capătă un potenţial de o anumită valoare şi un anumit semn, iar lichidul din jurul lui, un potenţial de aceeaşi valoare, dar de semn opus. Între aceşti doi componenţi ai sistemului există deci o diferenţă de potenţial, condiţie necesară pentru producerea unui curent electric. În consecinţă fiecare semipilă constituie o sursă reală şi completă de curent electric. Cînd se introduce această semi-

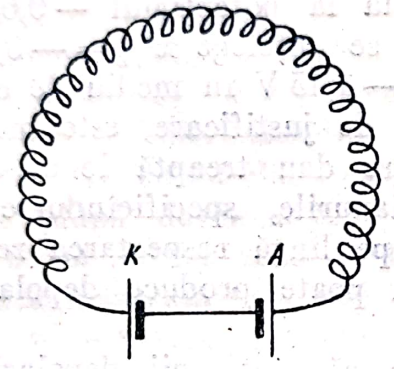


Fig. 65. Cele două pile care iau naştere la introducerea capetelor unui conductor într-o soluţie

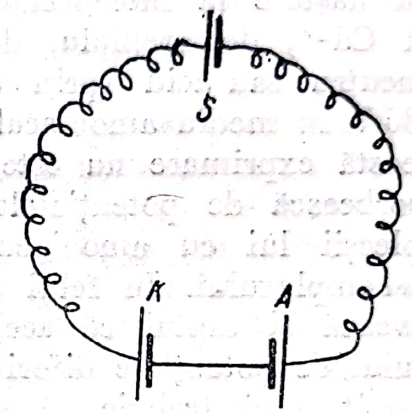


Fig. 66. Introducerea unei surse de curent exterioare (*S*)

pilă într-un circuit, se creează implicit o nouă semipilă, atunci cînd conductorul metalic cu care se face circuitul atinge soluţia.

Dacă partea metalică a conductorului este formată din acelaşi metal, semipila a doua va avea aceeaşi tensiune ca şi prima, cu deosebire că ea va avea tendinţa să trimită în circuit un curent de sens invers (fig. 65) care îl anulează pe primul. Practic, prin circuit nu trece curent, datorită egalităţii şi opoziţiei tuturor caracteristicilor electrice ale celor două surse de curent.

Pentru ca să se stabilească între cei doi electrozi o diferenţă de potenţial, trebuie ca în circuitul de mai sus să se introducă încă o sursă de curent (fig. 66). La cei doi electrozi (primele semipile) se petrec însă fenomene diferite sau, în cazul de faţă, la electrodul polarizabil se petrec fenomene care îl diferenţiază de cel nepolarizabil. Electrodul polarizabil îşi schimbă natura chimică şi, ca urmare, se schimbă şi caracteristicile electrice ale semipilei pe care o formează. Deoarece acum cele două semipile au tensiuni opuse dar de valori diferite, ele nu se mai anulează, iar tensiunea care se aplică efectiv semipilei *K* (electrodului polarizabil) este egală cu suma tensiunilor date de *S* şi *A* (fig. 66).

Scanned with OKEN Scanner

Iată deci că, deşi se aplică, din exterior, celulei electrolitice o tensiune E_s, în realitate, asupra electrodului polarizabil acţionează tensiunea $E_s + E_a$ ceea ce are ca efect practic denaturarea rezultatelor calitative.

Experienţa arată că în prezenţa unor anioni diferiţi, acelaşi ion produce depolarizarea electrodului la potenţiale diferite (fig. 67).

Acum este uşor să se explice această comportare aparent anormală. Intr-adevăr, se ştie că solubilitatea sărurilor de mercur descreşte în ordinea: nitrat, sulfat, clorură, bromură, iodură, cianură,

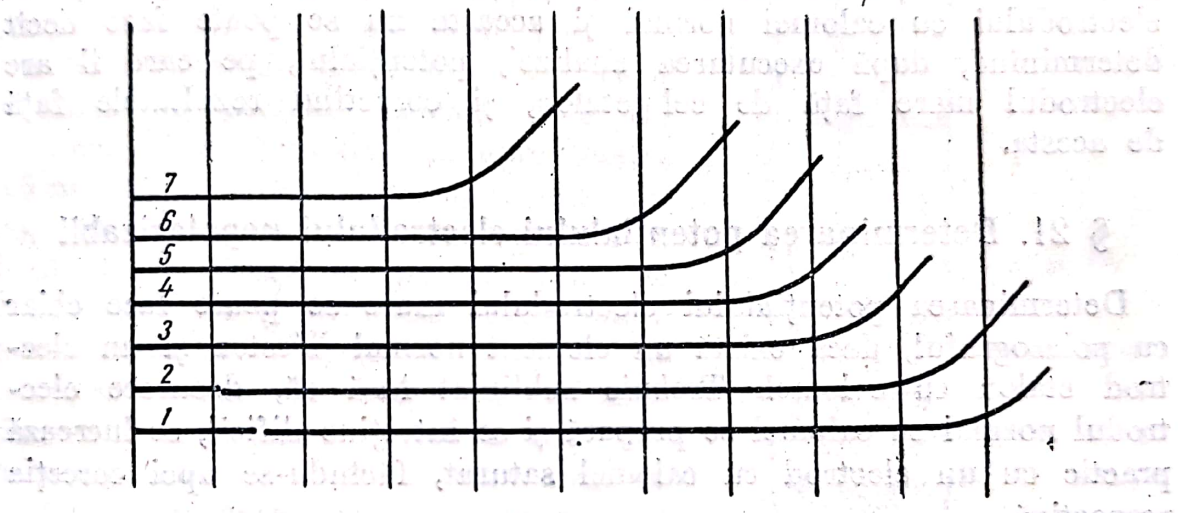


Fig. 67. Variaţia potenţialului de depolarizare în funcţie de potenţialul anodic
Depunerea ionului Na^+ din soluţie de:
1 — nitrat; *2* — sulfat; *3* — clorură; *4* — bromură; *5* — iodură; *6* — sulfocianură; *7* — sulfură

sulfură, ceea ce înseamnă că, în aceeaşi ordine, anodul celulei electrolitice devine din ce în ce mai negativ, iar soluţia din jurul lui din ce în ce mai pozitivă. In felul acesta, tensiunea semipilei A, care este variabilă în funcţie de anion, explică de ce, pe polarogramă, tensiunile aparente, la care se produce depolarizarea, sînt din ce în ce mai mici.

S-a arătat anterior că, pentru a avea un *reper* al potenţialelor, în polarografie s-a convenit să se socotească drept zero, potenţialul electrodului normal cu calomel, a cărui parte metalică este formată din mercur, iar în soluţia care îl acoperă, saturată cu calomel, se găsesc ioni de clor în concentraţie 1 *n*.

Prin urmare valoarea potenţialului jumătăţii de treaptă nu este absolută, ci reprezintă diferenţa dintre potenţialul absolut care-i corespunde şi potenţialul absolut al electrodului cu calomel normal (care arbitrar este socotit zero), măsurate în acelaşi sistem de unităţi.

Determinînd potenţialele, pe care le capătă electrodul mare de mercur, în soluţiile cu care s-au făcut determinările reprezentate în fig. 67, se va observă că valorile sînt pozitive pentru nitraţi şi

Scanned with OKEN Scanner

sulfaţi, zero pentru cloruri şi negative pentru bromuri, ioduri, cianuri şi sulfuri. De asemenea, se poate observa că însumînd algebric potenţialele de depolarizare cu potenţialele anodice pentru fiecare soluţie se obţine pentru ionul de Na^+ acelaşi potenţial de depolarizare, indiferent de anionul soluţiilor.

Dacă se face interpretarea numai după polarogramă, rezultatele ar fi eronate, deoarece s-ar considera că potenţialul electrodului mare (în cazul nostru anodului) rămîne invariabil zero, ceea ce este greşit. Rezultatele nu vor fi bune decît dacă se referă la potenţialul electrodului cu calomel normal şi aceasta nu se poate face decît determinînd, după executarea analizei, potenţialul, pe care îl are electrodul mare faţă de cel etalon, şi corectînd rezultatele faţă de acesta.

§ 21. Determinarea potenţialului electrodului nepolarizabil

Determinarea potenţialului electrodului mare se poate face chiar cu polarograful, dacă există un element normal Weston şi un electrod etalon cu calomel. Trebuie subliniat însă că, deoarece electrodul normal cu calomel se prepară şi se întreţine dificil, se lucrează practic cu un electrod cu calomel saturat, făcîndu-se apoi corecţia respectivă.

In literatura romînească se întîlneşte exclusiv denumirea *electrod de calomel*. Ea nu poate fi considerată însă ca justă, deoarece calomelul nu formează substanţa activă a electrodului. In acest gen de electrod, substanţa care intervine în fenomenele electrochimice nu este calomelul ci mercurul. Calomelul are un rol secundar în aceste fenomene, insolubilitatea lui influenţînd numai echilibrul reacţiei electrochimice fundamentale: $2\,Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2\,e$, reacţie care produce electronii necesari stabilirii potenţialului.

Mai mult decît atît, potenţialul depinde în special de concentraţia ionilor Cl^-, care la rîndul lor, deplasează echilibrul reacţiei reversibile $Hg_2^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2$.

In reacţia totală: $2\,Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2\,e$

$$+$$

$$2\,Cl^-$$

$$\downarrow$$

$$Hg_2Cl_2$$

rolul principal din punct de vedere chimic, îl are concentraţia ionilor clor, care consumă ionii Hg_2^{2+}, insolubilizîndu-i, iar din punct de vedere electrochimic mercurul, care eliberează electroni.

Este mai justă denumirea *electrod cu calomel* şi de aceea este utilizată în această lucrare.

Înainte de a trece la tehnica determinării potenţialului electrodului mare, se va arăta modul de preparare a unui electrod cu calomel saturat, pentru cei ce nu au unul gata confecţionat. Indicaţiile date aici pot fi folosite de asemenea la refacerea unui electrod mai vechi, care nu mai corespunde.

Pentru aceasta sînt necesare trei tuburi din sticlă neutră, rezistentă la agenţii chimici, de dimensiuni potrivite (fig. 68), 1 cm fir de platină, un corp cilindric de porţelan poros, lung de 1—2 cm şi cu diametrul de aproximativ 0,5 cm sau în lipsă puţin agar-agar, un dop de cauciuc, o perlă de sticlă sau o bucăţică de baghetă, puţină vată de sticlă, parafină şi următoarele substanţe pentru analiză: clorură de potasiu, calomel şi mercur. Din tubul cel mai subţire se confecţionează piesa *1* (fig. 68) care are sudat la capătul închis firul de platină. Din tubul mijlociu se face o eprubetă 2, înaltă de 3—4 cm, iar din tubul cel mai larg piesa *3* suficient de lungă pentru a permite montarea electrodului.

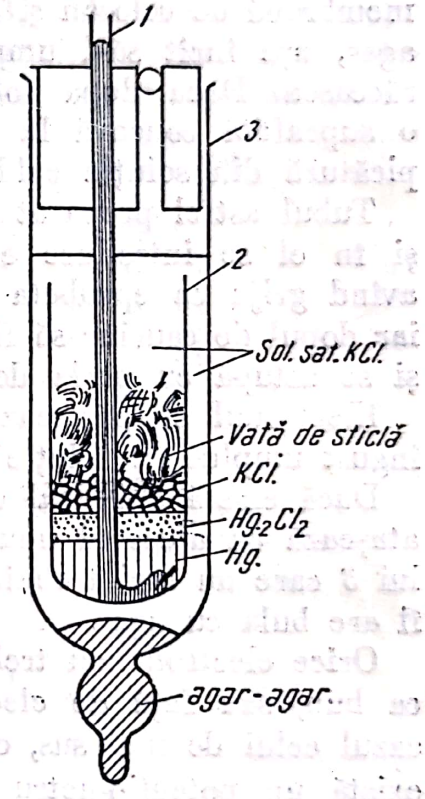


Fig. 68. Electrod cu calomel
1 — tub de sticlă neutră; *2* — eprubetă; *3* — tub

Piesa *1* se introduce în *2*, apoi se încălzeşte cu precauţie punctul de contact pînă cînd, prin topire, cele două piese se lipesc solid.

Pentru prepararea electrodului propriu-zis, se face mai întîi o soluţie saturată de KCl (dizolvînd 100 g substanţă la 250 ml apă, prin încălzire uşoară şi răcire la temperatura camerei; la fundul vasului trebuie să rămînă totdeauna o cantitate de substanţă nedizolvată).

Într-un mojar se triturează bine 4—5 g calomel cu 0,5—1 g mercur, apoi se adaugă picătură cu picătură soluţie saturată de KCl, triturînd mai departe, pînă la obţinerea unei paste moi. Se introduce tubul *1* într-un dop cu două perforaţii şi se umple cu mercur, observînd să nu rămînă aer în ramura contactului. In eprubeta 2 se introduce mercur, suficient pentru a trece cu 1 cm peste contactul de platină, şi pe suprafaţa lui se aşază un strat de 5 mm pastă de calomel, tasînd atent. Peste aceasta se adaugă un strat de 8—10 mm

cristale de KCl, totul se umple apoi cu soluție saturată de KCl și se astupă cu un tampon circular de vată de sticlă.

Intr-un creuzet de porțelan se topește parafină și în ea se introduce capătul larg al tubului *3*, pe o adîncime de 2 cm, se scoate repede și se rotește, pînă cînd parafina prinsă pe el s-a solidificat. Se prepară la cald o soluție 3% agar-agar în soluție saturată la rece de KCl (5—10 ml). La capătul cu bulă al tubului *3* se leagă o membrană de celofan și apoi se pipetează în el soluție caldă de agar-agar, așa încît să-l umple cît se arată în figură și se lasă să se răcească. Dacă după solidificare, îndepărtînd celofanul, agarul are o suprafață concavă la extremitatea tubului subțire, i se adaugă o picătură din soluția caldă, pentru a o face convexă.

Tubul astfel preparat se umple potrivit cu soluție saturată cu KCl și în el se introduce electrodul propriu-zis, preparat mai înainte, avînd grijă ca eprubeta 2 să intre cu 2—3 mm sub nivelul soluției iar dopul de cauciuc să fie bine fixat în capătul parafinat al tubului *3* și se astupă cu perla de sticlă a doua perforație a lui.

Electrodul se păstrează cu capătul cu agar cufundat într-un vas îngust umplut cu soluție saturată cu KCl.

Dacă există cilindrul de porțelan poros amintit mai sus, acesta se atașează cu ajutorul unui tub de cauciuc la capătul de jos al tubului *3* care nu mai trebuie prevăzut cu bulă, îndeplinind rolul pe care îl are bula cu agar.

Orice electrod nou trebuie verificat față de un electrod recunoscut ca bun, sau față de electrodul normal de hidrogen și, mai ales în cazul celui de mai sus, controlul trebuie repetat destul de des. Dacă există un potențiometru se poate face verificarea determinînd față de el *p*H-ul unei soluții tampon, iar dacă nu, se poate face, ceva mai puțin exact, chiar cu polarograful, determinînd experimental potențialul unui electrod mare de mercur, într-o soluție care conține un anumit anion, într-o concentrație determinată (de exemplu în soluție 1 *n* de KCl potențialul electrodului mare trebuie să fie zero).

Pentru determinarea potențialului electrodului nepolarizabil, se procedează în felul următor (fig. 69):

1. Inainte de executarea analizei se face etalonarea tensiunii potențiometrului, după cum s-a arătat la p. 117.

2. După executarea analizei, conductorul care merge la electrodul picător se introduce în tubul cu mercur al electrodului cu calomel (sau la montura metalică a celor fabricați).

3. In două cristalizoare mici se pune soluție saturată cu KCl și se așază foarte aproape de vasul de analiză, la o înălțime astfel aleasă, încît nivelul soluției din ele să fie cu 2—3 mm mai jos ca nivelul soluției de analizat.

4. O fîşie foarte îngustă de hîrtie de filtru (1—2 mm) se îmbibă cu soluţie saturată cu KCl şi se aşază cu cîte un capăt în fiecare cristalizor, formînd între ele o punte, iar dopul de agar sau porţelan poros al electrodului se cufundă 2—3 mm în soluţia dintr-un cristalizor.

5. Se verifică din nou etalonarea tensiunii la capetele potenţiometrului.

6. Se îmbibă cu soluţie de analizat o altă fîşie de hîrtie de filtru, cufundînd-o aproape complet în vasul de analiză, apoi se aşază cu capătul uscat în cristalizorul liber observînd să nu rămînă vreo

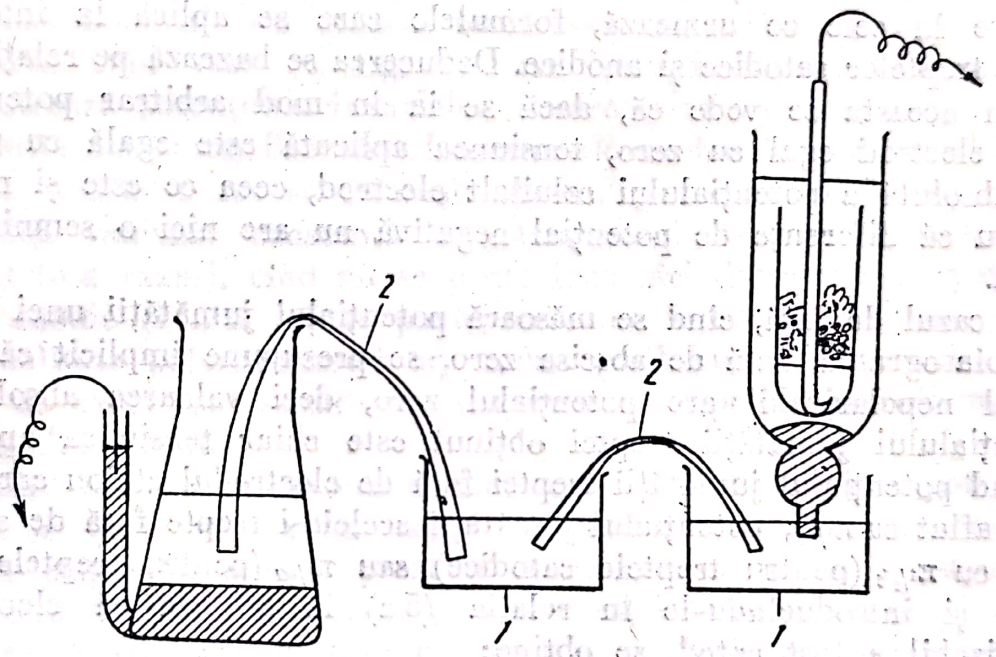


Fig. 69. Instalaţie pentru măsurarea potenţialului anodic:
1 — cristalizoare; *2* — hîrtie de filtru

zonă de hîrtie uscată, iar nivelul soluţiei de analizat să nu scadă sub nivelul soluţiei din cristalizor, căci altfel în ea ar sifona soluţia saturată de clorură de potasiu şi ionul Cl^- ar schimba potenţialul electrodului.

7. Contactul alunecător fiind în poziţia în care se afla la etalonarea tensiunii, se aduce butonul *12* (fig. 26) în poziţia *în serie cu X* şi se apasă pentru scurt timp pe butonul determinărilor aproximative. Dacă semnul luminos se mişcă, se realizează compensarea prin rotirea înainte sau înapoi a tamburului potenţiometric şi se desăvîrşeşte compensarea cu al doilea buton.

8. Se citeşte spira şi diviziunea pe care se găseşte contactul alunecător în momentul compensării, iar valoarea obţinută se înmulţeşte cu tensiunea corespunzătoare unei spire, aflîndu-se suma tensiunilor pilei Weston şi pilei formată din: electrodul cu calomel saturat — soluţia de analizat — electrodul nepolarizabil.

Scanned with OKEN Scanner

4. O fîşie foarte îngustă de hîrtie de filtru (1—2 mm) se îmbibă cu soluţie saturată cu KCl şi se aşază cu cîte un capăt în fiecare cristalizor, formînd între ele o punte, iar dopul de agar sau porţelan poros al electrodului se cufundă 2—3 mm în soluţia dintr-un cristalizor.

5. Se verifică din nou etalonarea tensiunii la capetele potenţiometrului.

6. Se îmbibă cu soluţie de analizat o altă fîşie de hîrtie de filtru, cufundînd-o aproape complet în vasul de analiză, apoi se aşază cu capătul uscat în cristalizorul liber observînd să nu rămînă vreo

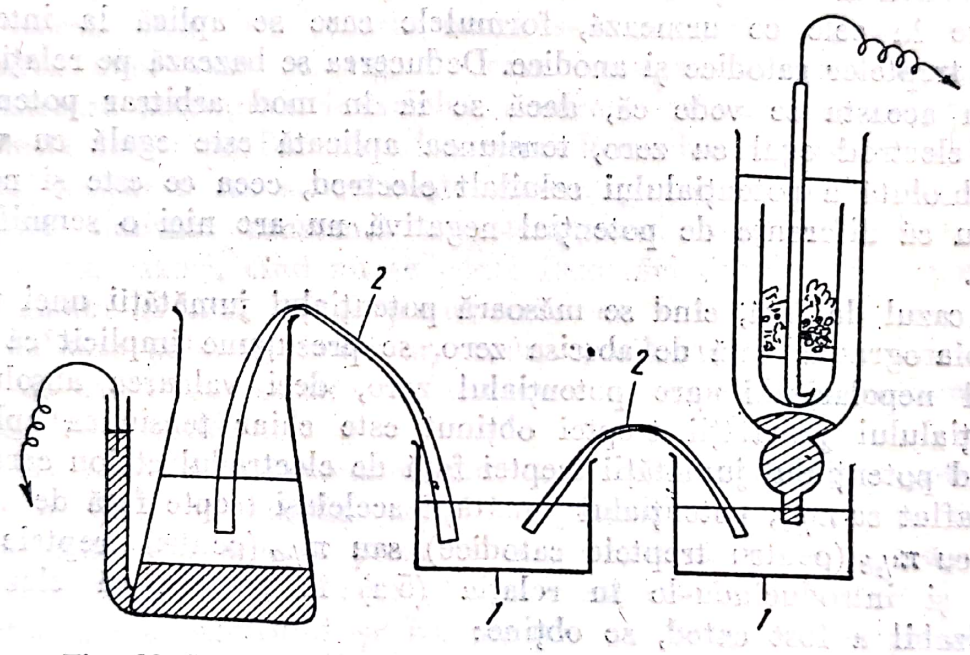


Fig. 69. Instalaţie pentru măsurarea potenţialului anodic:
1 — cristalizoare; *2* — hîrtie de filtru

zonă de hîrtie uscată, iar nivelul soluţiei de analizat să nu scadă sub nivelul soluţiei din cristalizor, căci altfel în ea ar sifona soluţia saturată de clorură de potasiu şi ionul Cl^- ar schimba potenţialul electrodului.

7. Contactul alunecător fiind în poziţia în care se afla la etalonarea tensiunii, se aduce butonul *12* (fig. 26) în poziţia *în serie cu X* şi se apasă pentru scurt timp pe butonul determinărilor aproximative. Dacă semnul luminos se mişcă, se realizează compensarea prin rotirea înainte sau înapoi a tamburului potenţiometric şi se desăvîrşeşte compensarea cu al doilea buton.

8. Se citeşte spira şi diviziunea pe care se găseşte contactul alunecător în momentul compensării, iar valoarea obţinută se înmulţeşte cu tensiunea corespunzătoare unei spire, aflîndu-se suma tensiunilor pilei Weston şi pilei formată din: electrodul cu calomel saturat — soluţia de analizat — electrodul nepolarizabil.

Scanned with OKEN Scanner

9. Din această valoare se scade algebric tensiunea pilei Weston (1,018 7 V) şi ceea ce se obţine, păstrînd semnul respectiv, este potenţialul electrodului nepolarizabil faţă de electrodul cu calomel saturat.

Deoarece în polarografie s-a ales ca zero potenţialul electrodului cu calomel normal, potenţialul aflat trebuie corectat în funcţie de acesta din urmă. Se află astfel potenţialul electrodului nepolarizabil faţă de cel cu calomel normal.

Pentru a nu fi necesar ca la fiecare determinare să se facă raţionamentul cu ajutorul căruia să se realizeze corecţia, se vor deduce în cele ce urmează, formulele care se aplică la interpretarea treptelor catodice şi anodice. Deducerea se bazează pe relaţia (5).

Din aceasta se vede că, dacă se ia în mod arbitrar potenţialul unui electrod egal cu zero, tensiunea aplicată este egală cu valoarea absolută a potenţialului celuilalt electrod, ceea ce este şi normal pentru că diferenţa de potenţial negativă, nu are nici o semnificaţie fizică.

In cazul de faţă, cînd se măsoară potenţialul jumătăţii unei trepte pe polarogramă, faţă de abscisa zero, se presupune implicit că electrodul nepolarizabil are potenţialul zero, deci valoarea absolută a potenţialului jumătăţii treptei obţinut este chiar tensiunea aplicată. Notînd potenţialul jumătăţii treptei faţă de electrodul etalon care trebuie aflat cu $\pi_{1/2e}$, potenţialul jumătăţii aceleiaşi trepte faţă de abscisa zero cu $\pi_{1/2k}$ (pentru treptele catodice) sau $\pi_{1/2a}$ (pentru treptele anodice) şi introducîndu-le în relaţia (5 a) în ipoteza că electrodul polarizabil a fost catod, se obţine:

$$\pi_{1/2e} = \pi_a - \pi_{1/2k}. \tag{20}$$

Potenţialul anodic, determinat prin metoda de mai sus, faţă de electrodul cu calomel saturat, are valoarea:

$$\pi_a = E_x - 1{,}0187 \tag{21}$$

care poate fi pozitivă sau negativă.

Introducînd această valoare în (20) se obţine:

$$\pi_{1/2e} = E_x - 1{,}018\,7 - \pi_{1/2k}. \tag{22}$$

$E_x - 1{,}018\,7$ reprezintă însă diferenţa dintre potenţialul electrodului cu calomel saturat şi potenţialul electrodului nepolarizabil al celulei electrolitice. Deoarece:

$$\pi_{cn} = \pi_{cs} + 0{,}036 \tag{23}$$

în care:

π_{cn} este potenţialul electrodului cu calomel normal;
π_{cs} — potenţialul electrodului cu calomel saturat.

Pentru ca relaţia (22) să dea valoarea $\pi_{1/2e}$ exprimată în funcţie de potenţialul electrodului cu calomel normal, ea va trebui să aibă forma

$$\pi_{1/2e} = E_x - 1{,}018\,7 + 0{,}036\,0 - \pi_{1/2k} = E_x - 0{,}982\,7 - \pi_{1/2k}. \quad (24)$$

Pe aceeaşi cale, cu ajutorul relaţiei (5 b), se poate deduce potenţialul jumătăţii treptei, faţă de electrodul cu calomel normal, cînd electrodul picător este anod.

Metoda aceasta se întrebuinţează în special la cercetările ştiinţifice, unde precizia determinărilor trebuie să fie maximă. Pentru analizele curente ea reprezintă un consum mare de timp şi de aceea este neeconomică. Din această cauză s-a introdus în practică întrebuinţarea unor vase (v. fig. 50) care lucrează cu anod separat; el îşi păstrează potenţialul invariabil, deoarece nu vine în contact direct cu soluţia analizată. Potenţialul acestui electrod se determină o singură dată şi valoarea lui se foloseşte direct, pe baza relaţiei (5).

Totuşi valoarea constantă a potenţialului trebuie verificată des.

Sînt însă cazuri, cînd nu se poate face nici determinarea potenţialului anodic şi nici nu se poate lucra cu anod separat. In această eventualitate polarografistul are totuşi posibilitatea de a lucra suficient de exact, cu condiţia ca tensiunea la capetele potenţiometrului să fie bine reglată.

Pentru aceasta se determină mai întîi vizual sau grafic potenţialul treptelor faţă de abscisa zero. Cu puţină experienţă şi mai cu seamă cunoscînd anionii prezenţi în soluţie, se poate presupune ce substanţe se găsesc în soluţie şi concentraţia lor, în funcţie de sensibilitatea galvanometrului şi comparativ cu înălţimea treptelor unor soluţii oarecare, de concentraţie cunoscută.

Se poate continua în două moduri.

1. Se adaugă soluţiei de analizat un volum din soluţia componentului presupus, a cărei concentraţie trebuie astfel aleasă, încît, după amestecare, concentraţia totală să fie dublă şi se polarografiază din nou. Dacă treapta componentului presupus se măreşte corespunzător, identificarea lui este făcută.

Pentru determinarea calitativă a compuşilor eventuali, care au produs celelalte trepte, se ia ca punct de reper potenţialul jumătăţii treptei deja identificate, care se găseşte în tabele.

Trebuie atrasă atenţia aici asupra importanţei anionului introdus o dată cu substanţa adăugată, dacă este cazul (de exemplu la determinarea cationilor) şi care poate face ca potenţialele treptelor să difere la cele două înregistrări (cu şi fără adaos). Intr-adevăr, dacă anionul soluţiei analizate era SO_4^{2-} şi se introduce clorura compusului care interesează, anionul clor va schimba potenţialul anodic şi deci va deplasa toate treptele spre potenţiale mai pozitive.

Scanned with OKEN Scanner

2. Se adaugă soluţiei de analizat un volum din soluţia unei substanţe a cărei treaptă polarografică să nu se suprapună cu vreuna din treptele deja existente, a cărei concentraţie să fie astfel aleasă încît în soluţia obţinută componentul adăugat să dea o treaptă aproximativ egală ca înălţime cu treapta celui mai concentrat component necunoscut şi se polarografiază din nou. Jumătatea treptei nou apărute, al cărei potenţial se cunoaşte din tabele, este luată ca reper, faţă de care se calculează potenţialele jumătăţilor celorlalte trepte.

Literatura recomandă adăugarea soluţiei unei sări de taliu, deoarece acesta nu formează complecşi şi deci se depune din orice soluţie la acelaşi potenţial (— 0,49 V). Totuşi aceasta nu poate fi întrebuinţată totdeauna, pentru că se poate suprapune peste alte trepte şi mai ales pentru că, neformînd complecşi, nu dă nici o indicaţie asupra prezenţei în soluţie a unor compuşi formatori de complecşi, putînd erona complet rezultatele.

Rezultatele cele mai bune se obţin atunci cînd se aplică simultan ambele metode, căci una verifică pe cealaltă.

Se subliniază că determinările polarografice calitative au o importanţă deosebită în chimia analitică, nu atît prin posibilitatea de identificare a substanţelor, cu toate că şi din acest punct de vedere importanţa lor este foarte mare, cît prin aceea că înlătură orice confuzie posibilă la determinările cantitative. In polarografie treapta polarografică fiind pretabilă simultan şi la determinări calitative şi la determinări cantitative este specifică fiecărei substanţe şi tocmai în aceasta constă marele ei avantaj.

Această caracteristică a metodei înlătură necesitatea unor prelucrări laborioase ale probei de analizat, în vederea separării compusului urmărit sau reduce prelucrarea la minimum, realizînd astfel, concomitent cu siguranţa rezultatelor, şi o însemnată economie de timp, reactivi, combustibil etc.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

DETERMINĂRI CANTITATIVE

§ 22. Factorii care influenţează înălţimea treptelor

Metoda de analiză polarografică se întrebuinţează în special pentru determinări cantitative, putînd da rezultate cu o eroare curentă de $\pm 2\%$. Dacă se lucrează însă cu atenţie, eroarea nu depăşeşte decît foarte rar $\pm 1\%$. In general exactitatea ei este deci de ordinul exactităţii metodelor volumetrice, mai mică decît a metodelor gravimetrice, dar deseori mult mai mare decît a altor metode curente, cum ar fi colorimetria.

Polarografia are însă şi o sensibilitate foarte mare. Intr-adevăr, prin polarografie se pot determina concentraţii cuprinse între $1 \cdot 10^{-2} n$ şi $1 \cdot 10^{-5} n$, în anumite cazuri chiar $1 \cdot 10^{-6} n$, depăşind cu mult sensibilitatea metodelor curente şi egalînd din acest punct de vedere metodele cele mai sensibile. In afară de aceasta, ea poate lucra cu volume extrem de mici de soluţii, chiar o singură picătură, determinînd în felul acesta chiar cantităţi de substanţă de ordinul 10^{-9} g. Desigur că la această sensibilitate eroarea de $\pm 2\%$ este cu totul neglijabilă.

Determinările polarografice cantitative se bazează pe măsurarea curentului de difuziune, care este proporţional cu concentraţia soluţiei analizate în depolarizantul care interesează, adică practic, prin măsurarea înălţimii treptei respective. De aceea este necesar ca, înainte de expunerea tehnicii propriu-zise să se studieze factorii care influenţează înălţimea treptelor, respectiv curentul de difuziune.

D. Ilkovič a dedus pentru curentul de difuziune următoarea relaţie:

$$I = 0{,}627\, n\, FCD^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \qquad (25)$$

în care:

n este valenţa electrochimică a depolarizantului;

F — 96 500 coulombi;

C — concentrația depolarizantului;
D — coeficientul de difuziune al depolarizantului în soluția analizată;
m — viteza de scurgere a mercurului din electrodul capilar;
t — timpul de picurare.

Această relație, completată așa cum se va vedea ulterior, este valabilă în cazul cînd condițiile în care se fac experimentările, rămîn constante.

Deci, intensitatea curentului de difuziune depinde de patru factori variabili: C, D, m și t. Dacă se poate lucra însă în așa fel încît și ultimii trei factori să rămînă constanți, relația (25) devine:

$$I = KC \tag{26}$$

în care

$$K = 0{,}627\, nFD^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}. \tag{27}$$

In aceste condiții determinările polarografice cantitative sînt foarte simple; într-adevăr, în această situație ar fi suficient să se determine experimental valoarea constantei K, pentru ca din măsurarea curentului de difuziune să se poată determina concentrația depolarizantului respectiv.

Menținerea constantă a tuturor condițiilor în care se fac determinările este deocamdată foarte greu de realizat. Factorul cel mai sensibil la variația condițiilor experimentării este coeficientul de difuziune D. Pe de altă parte, nici determinarea lui experimentală nu este posibilă deocamdată, decît în cîteva cazuri, ceea ce face ca determinările polarografice cantitative pe această cale să fie foarte greu de realizat.

Pentru evitarea tuturor greutăților, metoda polarografică întrebuințează compararea cu etaloane.

Se vor arăta condițiile, în care trebuie să se execute practic, determinările polarografice cantitative. Pentru aceasta va trebui să se ia în considerare toți factorii, a căror variație poate influența intensitatea curentului de difuziune.

Factorii dependenți de temperatură sînt pe de o parte C și t care scad la creșterea acesteia, iar pe de altă parte D și m care cresc o dată cu temperatura. Din această cauză în metoda de analiză cantitativă bazată pe compararea cu etaloane, temperatura trebuie menținută constantă.

Valoarea curentului de difuziune se poate măsura în μA; însă pentru aceasta polarograful trebuie etalonat. Avînd în vedere că galvanometrul poate funcționa cu sensibilități diferite și nu este

fixat de aparat astfel că distanța dintre el și tamburul fotografic poate varia, acest sistem de măsurare este destul de incomod, deoarece necesită etalonări foarte dese. Se poate înlătura acest dezavantaj lucrînd cu aceeași sensibilitate a galvanometrului și cu aceeași distanță între acesta și tamburul cu hîrtie fotografică.

De asemenea factorul m este proporțional cu raza capilarei și cu presiunea mercurului în electrodul capilar și invers proporțional cu lungimea capilarei; pentru a păstra în cursul analizei și pentru m valori constante, toți factorii de care depinde acesta sînt menținuți la aceeași valoare.

In fine, factorul t este dependent de polarizarea electrodului picător, la care se produce treapta și de compoziția soluției în care este cufundat acesta, care condiționează tensiunea superficială a picăturii de mercur.

Polarografiind două soluții de concentrații diferite, ale aceluiași depolarizator, se vor obține două trepte de înălțimi diferite corespunzînd la două valori diferite ale curentului de difuziune.

Deoarece se urmărește să se determine cantitativ același depolarizant și cele 2 soluții polarografiate sînt făcute avînd aceeași compoziție generală (în care poate varia în limite apropiate numai concentrația depolarizantului), rezultă că și factorul t rămîne constant. In aceste condiții, dacă se face raportul intensităților curentului de electroliză și se ține seamă de faptul că toți termenii care intră în expresia constantei K (relația 27) au aceeași valoare, rezultă:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2}. \qquad (28)$$

Deoarece înălțimile treptelor sînt direct proporționale cu valorile intensităților curenților pe care îi reprezintă, se poate înlocui $\frac{I_1}{I_2}$ cu $\frac{i_1}{i_2}$, în care i este simbolul înălțimii treptei. Făcînd această ultimă înlocuire se obține relația:

$$C_1 = \frac{i_1}{i_2} C_2 \qquad (29)$$

care stă la baza determinărilor polarografice cantitative. Ea arată că, dacă se polarografiază în condițiile specificate înainte pe lîngă soluția de analizat și o soluție a aceluiași depolarizant, de concentrație perfect cunoscută (soluția etalon), folosind valoarea acesteia din urmă și înălțimile treptelor (măsurate pe polarogramă), se poate afla simplu concentrația depolarizantului în soluția de analiză.

Scanned with OKEN Scanner

§ 23. Posibilitățile de respectare a condițiilor electrolizei polarografice

Respectarea condițiilor de mai sus nu este totdeauna ușor realizabilă. Din această cauză, în polarografie s-au propus și se întrebuințează diferite metode de folosire a etalonului, care diferă între ele prin modul cum realizează respectarea acestor condiții, precum și prin felul cum rezolvă problemele puse de substanța etalon însăși.

Se vor analiza posibilitățile de respectare a condițiilor electrolizei polarografice, care nu sînt specifice unei anumite metode, urmînd să fie completate cu cele specifice și cu rezolvarea problemelor substanței etalon la expunerea acestor metode.

1. La descrierea polarografului s-a arătat că galvanometrul este prevăzut cu un reductor de sensibilitate, cu ajutorul căruia se poate lucra în soluții de diferite concentrații ale depolarizatorului. S-a arătat de asemenea că reducerea se face în raporturi bine definite (1/2 ... 1/10 ... 1/200 etc.), ceea ce poate duce la concluzia că pot fi comparate și trepte înregistrate cu sensibilități (adică reduceri ale sensibilității proprii) diferite, dacă rezultatele se raportează apoi la sensibilitatea maximă 1/1. Deși teoretic deducția este valabilă, ea nu se verifică practic, din cauză că rapoartele nu sînt riguros exacte. Este deci necesar să se lucreze cu aceeași sensibilitate (reducere a sensibilității) la polarografierea ambelor soluții. În cazul cînd totuși este necesar să se lucreze cu sensibilități diferite, va trebui să se determine mai întîi valoarea exactă a raportului de reducere.

Rezultatele nu ar fi exacte în următoarele cazuri:

a) Cînd cele două sensibilități sînt între ele în raport mai mare de 1/2, de exemplu 1/200 și 1/500, deoarece în acest caz soluțiile comparate au o compoziție prea diferită și intervin erori provocate de aspectul diferit al treptelor, în special de diferența unghiurilor dintre liniile de simetrie ale platformelor și a porțiunii crescătoare.

b) Cînd cele două sensibilități, chiar apropiate cum sînt 1/7 și 1/10, sînt mai mici decît 1/50, deoarece în acest caz devine sensibilă influența curentului de condensator, despre care se va vorbi în capitolul *Polarografia ca micrometodă*.

Trebuie menționat că unii polarografiști au obiceiul de a deplasa aparatul spre stînga sau spre dreapta pentru a aduce semnul luminos la o anumită gradație a scalei ordonatelor, în loc de a deplasa lampa galvanometrului. Metoda aceasta este cu totul defectuoasă, deoarece duce totdeauna la modificarea distanței dintre galvanometru și aparat, deci la eronarea rezultatelor. Renunțînd la demonstrația care este foarte simplă, se va arăta numai că, dacă distanța dintre oglinda galvanometrului și hîrtia fotosensibilă este de 100 cm la înregistrarea unei trepte și apoi 95 cm la înregistrarea aceleiași trepte, aceasta va

fi cu 5% mai mică decît prima, adică, în general, eroarea relativă a determinării este egală cu variaţia procentuală a distanţei dintre oglinda galvanometrului şi hîrtia fotosensibilă.

Se recomandă deci ca poziţiile galvanometrului şi aparatului să rămînă pe cît posibil aceleaşi şi în orice caz să nu se schimbe de la polarografierea soluţiei de analizat, la polarografierea soluţiei etalon. Pentru orice modificare a poziţiei semnului luminos de-a lungul scalei ordonatelor, trebuie să se deplaseze exclusiv lampa galvanometrului.

2. De obicei se întrebuinţează aceeaşi capilară, aşa că nu se va insista asupra acestui lucru.

Presiunea mercurului în electrodul picător la polarografierea ambelor soluţii nu este constantă şi de aici provin foarte multe erori. Situaţia aceasta se datoreşte mai ales faptului că, în general, vasul de electroliză se aşază pe talpa stativului care susţine electrodul şi, ca urmare, cînd se schimbă vasul trebuie să se ridice clema care fixează capilara.

Pentru înlăturarea acestui dezavantaj, se înseamnă de obicei poziţia iniţială a clemei pe stativ şi, după schimbarea vasului, clema se readuce în aceeaşi poziţie. Această metodă este defectuoasă, deoarece clemele nu sînt aparate de precizie şi, chiar dacă mufa lor se află în aceeaşi poziţie, vîrful este totdeauna deplasat. Metoda aceasta trebuie combătută, deoarece eroarea provenită aci adăugată la erorile mici provenite din alte manipulări defectuoase dau o eroare totală inadmisibilă.

Pentru a elimina aceste dezavantaje se poate aşeza vasul de analiză pe un suport de lemn de 5—7 cm înălţime. Pentru schimbarea vaselor se îndepărtează suportul, vasul cu soluţia care a fost analizată se lasă în jos şi se schimbă, fără a mai manevra clema capilarei. O altă rezolvare tot atît de simplă constă în aşezarea vasului de electroliză alături de talpa stativului sau în întrebuinţarea unui stativ fără talpă (cu trei picioare), iar la schimbarea vasului se ridică stativul cu totul.

Problema este mai complicată la analizele care necesită eliminarea oxigenului din soluţie şi la care se întrebuinţează vasele model Heyrovsky, pentru că acestea trebuie astupate cu un dop străbătut de o capilară care să le închidă etanş; la montarea dopului, capilara este aproape totdeauna deplasată. O rezolvare constă în întrebuinţarea unui electrod ca cel din fig. 46, care are capilara cap la cap cu tubul în formă de T sau, cînd este posibil, folosirea ca gaz inert a bioxidului de carbon, care nu necesită astuparea vasului, fiind mai dens decît aerul. Rezolvarea cea mai eficace constă în folosirea vaselor Novak şi întrebuinţarea unui suport de lemn.

Scanned with OKEN Scanner

In toate aceste cazuri, reglarea timpului de picurare trebuie făcută numai la polarografierea primei soluții.

3. Problema cea mai grea în polarografie este menținerea unei temperaturi constante. Variații se întîlnesc atît la temperatura camerei, în care se lucrează, cît și la soluția analizată, în acest ultim caz provenind din fenomenele termice, care însoțesc dizolvarea substanțelor sau chiar amestecarea soluțiilor.

Literatura arată că o variație de $\pm 1\,^{\circ}C$ provoacă o eroare de $\pm$ 1,63%—2% și de aceea menținerea unei temperaturi constante este foarte importantă.

Pentru analizele curente se admite de obicei o variație a temperaturii între polarografierile celor două soluții, de $\pm 0{,}5^{\circ}$, care menține eroarea în jurul a $\pm 1\%$.

In ceea ce privește temperatura camerei, se remarcă că ea nu variază, în condiții normale, cu mai mult de 0,5° în 15 min și de aci concluzia că cele două soluții trebuie polarografiate în acest interval de timp.

La analizele care nu necesită eliminarea oxigenului din soluții prin barbotarea unui gaz inert, această condiție este ușor de îndeplinit, întrucît înregistrarea unei curbe durează 2—5 min. La celelalte însă, trebuie să se lucreze cu volume de soluții cît mai mici —, din acestea oxigenul se elimină în cîteva minute — sau se supraveghează atent temperatura. In cazul cînd variația acesteia a depășit 0,5°, trebuie să se facă corecția necesară, la înălțimea treptei respective.

In anexă este dată o tabelă de corecții, calculate pe baza coeficientului 1,63% determinat teoretic de J. Heyrovsky.

Pentru menținerea strictă a temperaturii s-a arătat anterior o montare care poate asigura constanța la mai puțin de $\pm 0{,}01^{\circ}$ datorită întrebuințării ultratermostatului; s-au indicat și alte metode propuse, mai mult sau mai puțin eficace.

In ceea ce privește variațiile de temperatură ale soluției analizate, se subliniază că ele pot fi evitate prin menținerea soluțiilor în camera de lucru cel puțin 30 min înainte de polarografiere, pentru ca ele se ia temperatura camerei.

Rezolvarea cea mai bună a acestei probleme constă în menținerea unei temperaturi constante în camera în care este instalat polarograful. Ea se realizează însă destul de greu, mai ales în regiunile în care vara temperatura camerei depășește constant 25°, deoarece necesită încălzire iarna și răcire vara.

4. Experiența a arătat că intensitatea curentului de difuziune scade, atunci cînd în soluția polarografiată se mai găsesc și alți ioni, în afară de cei care interesează; pe măsura creșterii concentrației acestora, scăderea curentului de difuziune se micșorează, pentru a rămîne apoi practic constantă.

Scanned with OKEN Scanner

Studierea acestor fenomene a dus la concluzia că, în anumite condiţii, deplasarea ionilor depolarizanţi către electrod este influenţată şi de intensitatea atracţiei electrostatice. Cu alte cuvinte, intensitatea curentului de electroliză constant, care se stabileşte după depăşirea potenţialului la care se produce polarizarea fizică este determinată atît de viteza difuziunii ionilor depolarizanţi, cît şi de migrarea lor, datorită acţiunii electrostatice. *Curentul de electroliză total a fost numit curent limită polarografic şi el rezultă din însumarea curentului de difuziune şi curentului de migrare, înţelegîndu-se prin acesta din urmă intensitatea curentului, care ar străbate circuitul de electroliză, dacă deplasarea ionilor s-ar face numai sub acţiunea atracţiei electrostatice.*

La prima vedere, cele de mai sus sînt în directă contradicţie cu afirmaţia făcută în capitolul II şi anume că ionii ajung la electrozi numai datorită difuziunii. Se va arăta în cele ce urmează, în ce sens trebuie acceptată fiecare din cele două afirmaţii, aşa încît contradicţia dintre ele să dispară.

Este cunoscut faptul că, intensitatea curentului de electroliză este cu atît mai mare, cu cît suprafaţa electrozilor este şi ea mai mare. O analiză mai amănunţită va arăta însă că această constatare nu este în totul exactă.

S-a văzut în capitolul II că în jurul fiecărui electrod există o aşa-numită zonă de influenţă, care delimitează spaţiul din care ionii sînt atraşi direct de electrod şi la o capacitate de consum suficientă a acestuia din urmă, toţi ionii din interiorul ei sînt transformaţi în atomi, cu excepţia celor care trec din metal în soluţie, în virtutea reversibilităţii reacţiei (3).

Se consideră că în aceeaşi soluţie, doi catozi sferici cu raze diferite au zone de influenţă cu raze egale (v. fig. 18). Este normal să se deducă că, în aceste condiţii, la fiecare din cei doi catozi va ajunge în unitatea de timp acelaşi număr de cationi, din cauza egalităţii suprafeţelor limitative ale zonelor lor de influenţă. Această constatare justifică de ce nu este corect să se spună că intensitatea curentului de electroliză este proporţională cu suprafaţa electrozilor; se poate afirma că intensitatea curentului de electroliză este proporţională cu suprafaţa limitativă a zonei de influenţă a electrozilor.

Se consideră acum că în aceeaşi soluţie se introduc doi catozi sferici cu raze egale, dar ale căror zone de influenţă au raze diferite (fig. 70). In această situaţie se deduce că la cel cu raza zonei de influenţă mai mare va veni un număr de cationi mai mare în unitatea de timp decît la cel cu raza zonei de influenţă mai mică, din cauza diferenţei dintre suprafeţele limitative ale acestor zone.

Scanned with OKEN Scanner

Iată deci că, electrozi cu aceeaşi suprafaţă, cufundaţi în aceeaşi soluţie şi avînd o capacitate de consum suficientă, pot da naştere la curenţi electrolitici de intensităţi diferite.

Se va arăta acum în ce condiţii este posibilă diferenţierea suprafeţei limitative a zonelor de influenţă, la electrozi cu aceeaşi suprafaţă, cufundaţi în soluţii care conţin aceeaşi concentraţie şi în ce condiţii se poate ajunge la egalizarea lor.

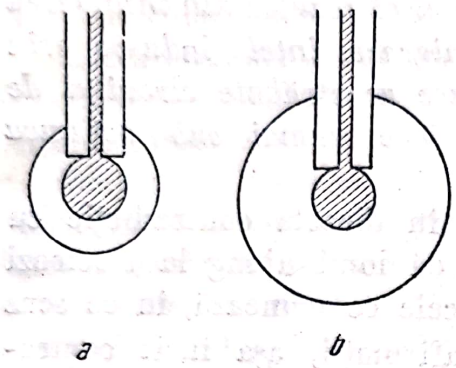


Fig. 70. Variaţia zonei de influenţă în funcţie de potenţial:
1 — potenţialul este mai mic;
2 — potenţialul este mai mare

Intr-un capitol anterior s-a arătat că, din cauza influenţelor electrostatice, cationii şi anionii unui electrolit dizolvat se stratifică în jurul electrozilor. Din această cauză, în soluţia din imediata apropiere a electrozilor, apar cîmpuri electrice care difuzează acţiunea electrostatică a electrozilor şi deci limitează zonele lor de influenţă (aşa-numita ecranare a electrozilor). Se deduce că dacă aceeaşi soluţie conţine pe lîngă depolarizatorul care interesează, în aceeaşi concentraţie, şi un alt electrolit, în concentraţii diferite, zona de influenţă a aceluiaşi electrod cufundat în soluţie va fi cu atît mai mare, cu cît concentraţia electrolitului adăugat este mai mică, deoarece acţiunea de ecranare este dependentă de acesta din urmă.

Deoarece creşterea concentraţiei ionice a soluţiei are ca efect mărirea conductibilităţii sale electrice, pentru a micşora curentul de migraţie este necesară o conductibilitate suficientă a soluţiei sau căderea de potenţial (sau de tensiune) în soluţie să fie cît mai mică.

Experienţa a arătat că, pentru a aduce curentul de migraţie la valori neglijabile, faţă de curentul de difuziune, este suficient ca în soluţia analizată să existe un electrolit străin, în concentraţie de cel puţin 10 ori mai mare decît a celui care interesează.

Variaţia concentraţiei electrolitului indiferent trebuie limitată şi în partea valorilor maxime, deoarece altfel se produc erori din cauza diferenţei prea mari dintre zona de influenţă a electrodului în soluţia de analizat şi în soluţia etalon. Şi în acest caz s-a constatat că o variaţie de la simplu la dublu a concentraţiei electrolitului indiferent, cînd aceasta este de cel puţin de 10 ori mai concentrat decît cel care interesează, nu produce variaţii sesizabile ale curentului de difuziune.

Din cele expuse mai sus se poate trage concluzia că, în general, ionii se deplasează către electrozi numai datorită difuziunii, însă, în apropierea acestuia intervine şi acţiunea de atracţie electrostatică;

Scanned with OKEN Scanner

deşi nu determină curentul limită, ca îl poate modifica, făcîndu-l totdeauna mai mare decît cel de difuziune.

Deoarece o treaptă înaltă, care se produce la un potenţial mai mic decît treapta care interesează, aduce o serie de dezavantaje, se întrebuinţează un electrolit indiferent, ai cărui ioni se depun la potenţiale mai mari decît ale celor care interesează.

Ca electroliţi indiferenţi se întrebuinţează de obicei săruri ale metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase, iar pentru determinarea acestora, săruri sau hidroxizi ai unor cationi organici, cum sînt tetrametil-amoniul sau tetraetil-amoniul.

Se poate stabili acum că, pentru respectarea condiţiei 4, soluţia de analizat trebuie să conţină, în afară de depolarizantul care se determină şi substanţa tensioactivă necesară pentru suprimarea maximelor, şi un electrolit indiferent, în concentraţie de cel puţin 10 ori mai mare ca a depolarizantului. Soluţia etalon trebuie să conţină aceleaşi substanţe, dintre care concentraţia electrolitului indiferent poate varia la cel mult dublul concentraţiei pe care o are în soluţia de analizat.

Aproape totdeauna însă, concentraţia electrolitului indiferent (se înţelege prin aceasta concentraţia exprimată în normalitate a tuturor cationilor sau anionilor care nu interesează, dar care sînt prezenţi în soluţie) este mai mare la soluţia analizată, decît la cea etalon şi din această cauză soluţia analizată conţine de obicei electrolit indiferent de cel puţin 20 ori mai concentrat decît depolarizantul, iar soluţia etalon are cel puţin jumătate din această concentraţie.

§ 24. Etaloanele în polarografie

O substanţă poate fi considerată etalon, atunci cînd este foarte pură, cînd are o formulă bine cunoscută şi o compoziţie constantă, în funcţie de condiţiile fizice ale mediului ambiant. In majoritatea cazurilor, aceste condiţii sînt îndeplinite de sărurile pure, care nu cristalizează cu apă şi de oxizii stabili.

Este o greşeală să se considere că dacă pe eticheta unui ambalaj original se găseşte scris de exemplu $CdSO_4 \cdot 3H_2O$ *pentru analiză*, cristalele conţinute corespund exact acestei formule. Se observă că muchiile şi chiar suprafeţele acestor cristale sînt acoperite cu o pulbere albă, care indică deshidratarea, sau lăsînd borcanul respectiv sub un clopot, alături de un vas cu apă, după cîtva timp el va conţine o soluţie siropoasă de $CdSO_4$.

Trebuie deci subliniat că substanţa corespunde formulei de pe etichetă numai în momentul umplerii borcanului, iar după aceea îşi modifică conţinutul în apa de cristalizare, în funcţie de umiditatea atmosferei.

Problema fundamentală care se pune la prepararea unei soluții etalon este stabilirea exactă a compoziției chimice a substanței respective.

Prepararea unei soluții etalon bune se poate face prin două metode.

1. Se menține substanța cel puțin 24 ore în condiții de temperatură și umiditate, în care ea își stabilizează conținutul în apă la un procent bine cunoscut, sau mai bine se încălzește pînă la pierderea totală a acesteia, apoi se cîntărește repede cantitatea necesară. Pentru substanțele care conțin apă de adsorbție, în special cele amorfe și organice se folosește uscarea în etuvă la 105—110 °C și răcirea în exsicator.

2. Se face o soluție etalon empirică și se titrează ulterior printr-una din metodele chimici analitice cantitative.

Soluțiile etalon întrebuințate în polarografie sînt în general foarte diluate. De aceea polarografistul poate utiliza două metode: să cîntărească o cantitate foarte mică de substanță, avînd erori de cîntărire sau să facă o soluție mai concentrată, pe care să o dilueze apoi acceptînd erorile volumetrice inerente acestor operații.

Cea mai bună metodă este ultima, cu condiția ca să se țină seamă de corecțiile de temperatură, care trebuie făcute baloanelor cotate și să se facă diluții repetate de cel mult 1/10. Este greșit să se dilueze 1 ml soluție normală la 1 000 ml, pentru a se obține o soluție $1 \cdot 10^{-3}\,n$, este mult mai bine să se facă diluții succesive de 10/100, obținîndu-se la sfîrșit 100 ml soluție. In cazul cînd dizolvarea probei trebuie să se facă într-o altă soluție, prin această metodă se realizează o mare economie de reactivi.

Soluțiile etalon nu pot fi păstrate prea mult timp fără a fi retitrate, deoarece ele își modifică concentrația prin evaporare. Din această cauză se vor prepara totdeauna volume mici (100 ml) de soluție mai concentrată (de obicei $10^{-1}\,n$) din care se vor prepara la nevoie cîte 50—100 ml soluție de concentrația necesară. Soluțiile se vor păstra în flacoane din sticlă neutră, cu dop rodat, din care se va scoate lichidul cu pipete curate și uscate, observînd ca nici o picătură să nu cadă pe interiorul gîtului flaconului, căci în acest caz, după evaporare va rămîne acolo substanță, care, căzînd apoi în interior va concentra soluția.

De obicei, după un repaus de 1—2 zile, în care temperatura variază, o parte din apă se condensează în părțile superioare ale flacoanelor. Pentru a readuce această apă în soluție este necesară agitarea flaconului. In cursul acestei operații o cantitate mică de soluție pătrunde prin capilaritate între dop și gîtul sticlei, de unde apoi se evaporă, lăsînd acolo substanța dizolvată, care în timpul scoaterii sau punerii dopului cade în soluție mărindu-i concentrația. Din această

Scanned with OKEN Scanner

cauză, după fiecare agitare, dopul şi gîtul flaconului trebuie uscate cu hîrtie de filtru.

Dacă totuşi soluţia etalon trebuie păstrată mai mult timp, flaconul astupat cu dop rodat se aşază pe o bucată de hîrtie de filtru, alături de un vas deschis, cu soluţie de NaCl sau alt electrolit ieftin, de aceeaşi normalitate şi amîndouă se acoperă cu un clopot de sticlă cît mai mic, pentru a menţine în atmosfera înconjurătoare aceeaşi presiune de vapori ca şi în interiorul flaconului. Soluţia din vasul deschis se va înlocui, în funcţie de viteza cu care se evaporă, pentru a nu deveni prea concentrată.

Metoda cea mai bună pentru păstrarea soluţiilor etalon în cazul cînd acestea sînt stabile, este înfiolarea lor, avînd grijă ca la închiderea fiolelor să nu fie soluţie pe gîtul lor, care, prin evaporare să le schimbe concentraţia.

§ 25. Metode de folosire a etaloanelor şi soluţiilor lor

Metoda comparativă. Principiul metodei comparative a fost expus la începutul acestui capitol. La această metodă, respectarea condiţiilor de la punctele 1, 2, 3 şi 4 trebuie să fie strictă numai la înregistrarea celor două curbe necesare unei singure determinări. Cu alte cuvinte, determinările se pot face cu orice capilară, la orice temperatură, în orice condiţii sînt posibile, numai că aceste condiţii trebuie să rămînă aceleaşi la înregistrarea celor două curbe.

Pentru respectarea condiţiei 4 se întrebuinţează următoarea metodă.

Electrolitul indiferent (care poate avea şi rolul de formator de complecşi, pentru a separa două trepte cu $\pi^1/_2$ prea apropiate, de a da treptei o formă mai bine măsurabilă, ori de a bloca un component dăunător, sub formă de complex sau precipitat) şi substanţa pentru suprimarea maximelor sînt conţinute într-o soluţie numită *de bază.*

Din proba care trebuie analizată se cîntăreşte o cantitate astfel calculată, încît concentraţia ionică, exprimată în normalitate, a soluţiei rezultate să nu depăşească pe aceea a soluţiei de bază, apoi se prelucrează după tehnica cea mai potrivită pentru a fi dizolvată şi soluţia obţinută se aduce la un volum cunoscut. Pentru prepararea soluţiei de analizat, se amestecă 5—9 ml soluţie de bază, cu 5—1 ml din soluţia probei.

Se prepară o soluţie din substanţa etalon, care să conţină depolarizantul ce trebuie dozat, într-o concentraţie apropiată de a soluţiei probă. (Dizolvarea se poate face după caz, în apă distilată, acizi sau baze, sau chiar în soluţia de bază). Pentru prepararea soluţiei etalon se amestecă soluţia de bază cu soluţia de mai sus, în acelaşi raport ca la soluţia de analizat.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru demonstrarea respectării condiției 4 se presupune că soluția probei are aceeași normalitate ionică cu soluția de bază, iar ca etalon s-a întrebuințat o sare pură, dizolvată în apă; soluția de analizat se obține prin amestecarea a 5 ml soluție de bază cu 5 ml din soluția probei, iar cea etalon prin amestecarea a 5 ml soluție de bază cu 5 ml din soluția substanței etalon. In aceste condiții, diferența dintre compozițiile soluției de analizat și soluției etalon este maximă, totuși condiția 4 este respectată, deoarece electrolitul indiferent are o concentrație dublă în soluția de analizat, față de soluția etalon.

Teoretic s-ar obține rezultate mult mai bune dacă s-ar întrebuința 9 ml soluție de bază și cîte 1 ml din soluția probei, respectiv a substanței etalon.

La prelucrarea probei, nu trebuie să se introducă anioni străini de ai soluției de bază, în special aceia care dau anodului un potențial mai negativ decît al acestuia din urmă. Această condiție devine obligatorie, atunci cînd prin prelucrare, depolarizatorul poate ajunge într-o formă deosebită de aceea pe care o va avea etalonul. De exemplu, dacă soluția de bază este neutră și cea etalon acidă, soluția probei nu poate fi alcalină, deoarece depolarizantul urmărit poate fi sub formă de anion, pe cînd etalonul este cation. Ea poate fi însă acidă, deoarece prin aceasta nu se schimbă forma de cation a depolarizantului (la dozări de cupru, plumb etc.).

Metoda comparativă se aplică numai atunci cînd compoziția soluției probei de analizat poate fi complet cunoscută.

Se va arăta acum un aspect particular al aplicării acestei metode, care constituie unul din marile sale avantaje.

In cazul determinării în serie a compoziției unui aliaj, de exemplu, se poate întrebuința ca etalon un aliaj din aceeași categorie, a cărei compoziție este bine cunoscută. (In acest scop el poate fi preparat special, din metale pure). Pentru prepararea soluției etalon, aliajul etalon se prelucrează după tehnica prelucrării probei de analizat și soluția lui se întrebuințează pentru comparare la un număr mare de analize.

Avantajul acestei metode constă în aceea că etalonul fiind prelucrat ca și proba de analizat suferă aceleași transformări. De aci rezultă identitatea compozițiilor soluției de analizat și soluției etalon, dar mai ales identitatea pierderilor de substanță, datorite solubilității parțiale a precipitatelor proaspăt formate, care în multe cazuri este apreciabilă.

Metoda comparației este cea mai bună, atunci cînd se poate aplica această metodă.

Formula (29) de comparare a înălțimilor se poate modifica astfel, încît să dea direct rezultatul urmărit, atunci cînd este posibil

Scanned with OKEN Scanner

ca la toate analizele să se respecte aceeaşi tehnică a prelucrării probei de analizat şi substanţei etalon.

Dacă se respectă aceeaşi proporţie între volumul soluţiei de bază şi al soluţiei probei respectiv al soluţiei substanţei etalon, C_1 şi C_2 pot exprima în locul concentraţiilor soluţiei de analizat şi soluţiei etalon, concentraţiile soluţiilor probei şi substanţei etalon, în depolarizatorul care trebuie dozat.

Dacă se exprimă concentraţia soluţiei etalonului în grame depolarizator la 100 ml soluţie (G_2) relaţia (29) dă direct concentraţia depolarizantului în grame la 100 ml din soluţia probei (G_1), adică:

$$G_1 = \frac{i_1}{i_2} G_2. \tag{30}$$

Relaţia (30) poate fi de asemenea transformată în aşa fel, încît să dea direct concentraţia procentuală a depolarizantului respectiv în proba analizată ($x\%$), adică:

$$x\% = \frac{i_1}{i_2} \cdot \frac{G_2 \cdot V_1}{P_1} \tag{31}$$

în care

P_1 este cantitatea de probă luată în lucru;

V_1 — volumul final al soluţiei probei.

In executarea determinărilor polarografice cantitative, trebuie să se dea o atenţie deosebită măsurării înălţimii treptelor, precum şi alegerii înălţimilor optime pentru că de acestea depinde exactitatea rezultatelor.

Se notează cu Δi_1 eroarea făcută la măsurarea lui i_1 şi cu Δi_2 eroarea făcută la măsurarea lui i_2. Deoarece operaţia a cărei eroare trebuie determinată este raportul $\frac{i_1}{i_2}$, eroarea relativă (ε) exprimată în procente va fi dată de relaţia:

$$\varepsilon = 100 \left(\frac{\Delta i_1}{i_1} + \frac{\Delta i_2}{i_2} \right) = 100 \frac{i_1 \Delta i_2 + i_2 \Delta i_1}{i_1 i_2}. \tag{32}$$

In această relaţie Δi_1 şi Δi_2 pot lua valori pozitive sau negative, determinînd astfel şi semnul lui ε.

Experienţa arată că la măsurarea înălţimilor treptelor se poate greşi curent cu $\pm 0{,}5$ mm. Punîndu-se $\Delta_1 = \Delta_2 = 0{,}5$ mm şi calculîndu-se pentru diferite valori ale lui i_1 şi i_2 se pot trage concluzii referitoare la valorile optime ale acestora din urmă.

Prima concluzie — de altfel suficient de evidentă — este aceea că exactitatea determinărilor polarografice cantitative este cu atît mai mare cu cît treptele măsurate sînt mai înalte.

Scanned with OKEN Scanner

A doua concluzie este că, în actualele condiţii ale determinărilor polarografice, prin metoda comparaţiei nu se pot obţine practic rezultate cu eroare relativă mai mică decît $\pm 1\%$, deoarece pentru aceasta înălţimile treptelor măsurate trebuie să fie de cel puţin 100 mm, condiţie irealizabilă, deoarece lăţimea polarogramei este ea însăşi de 100 mm.

Dacă înălţimile treptelor măsurate sînt mai mari decît 50 mm rezultatele obţinute au o eroare de cel mult $\pm 2\%$, iar la înălţimi cuprinse între 35 mm şi 50 mm pot da rezultate cu erori de maximum $\pm 3\%$.

Dacă se lucrează cu trepte mai mici decît 50 mm, eroarea este mai mare de $\pm 2\%$ şi de aceea trebuie să se specifice limitele maxime ale erorii.

Trebuie să se specifice că erorile de mai sus sînt condiţionate de eroarea $\pm 0{,}5$ mm a măsurării înălţimilor, care, deşi frecvenţă, nu este generală. O măsurare mai exactă conduce la rezultate mai exacte, ceea ce explică de ce în unele cazuri se pot obţine, măsurînd trepte mai mici de 100 mm, erori maxime sub $\pm 1\%$.

Operaţiile de prelucrare a probei trebuie astfel conduse, încît eroarea să nu depăşească $\pm 1\%$ sau să nu cauzeze o variaţie a înălţimii treptei mai mare de 0,5 mm (luîndu-se în considerare înălţimea de 50 mm).

Metoda adaosului. Tehnica metodei adaosului este următoarea.

După aducerea în soluţie a depolarizatorului, care trebuie dozat, se obţine o soluţie a probei, care poate fi întrebuinţată direct (în cazul cînd conţine un electrolit indiferent în cantitate suficientă şi la care s-a adăugat substanţa tensioactivă, dacă este nevoie) sau se prepară din ea soluţia de analizat, prin amestecare cu soluţia de bază.

Un volum exact măsurat din soluţia de analizat obţinută direct sau indirect se polarografiază, galvanometrul avînd o sensibilitate astfel aleasă, încît înălţimea treptei obţinute să nu depăşească 50 mm. După terminarea înregistrării, se adaugă în celula electrolitică — peste soluţia deja polarografiată — un anumit volum dintr-o soluţie etalon, se agită bine pentru omogenizare şi amestecul obţinut se polarografiază din nou.

Concentraţia soluţiei etalon ca şi volumul adăugat trebuie astfel calculate, încît înălţimea treptei a doua să fie cît mai mare.

Se măsoară înălţimile celor două trepte (i_1 şi i_2) şi valorile cunoscute se introduc în formula:

$$N_1 = \frac{i_1 N_2}{\frac{V_1}{V_2}(i_2 - i_1) + i_2}, \qquad (33\,a)$$

sau

$$N_1 = \frac{N_2}{\frac{i_2}{i_1} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_2} - \frac{V_1}{V_2}} \qquad (33\,b)$$

în care

V_1 este volumul soluției de analizat, adus inițial în vasul de electroliză;

V_2 — volumul substanței etalon adăugat.

Se obține concentrația depolarizantului în soluția analizată, exprimată în normalitate.

Ca și la metoda anterioară, condițiile 1, 2, 3 și 4 trebuie respectate numai la înregistrarea celor două curbe necesare dozării.

Avantajele acestei metode constau în aceea că soluția substanței etalon poate fi realizată prin dizolvarea unei substanțe pure în apă distilată sau o soluție potrivită, iar compoziția soluției probei nu trebuie să fie cunoscută, întrucît ea se păstrează aceeași, în limita de toleranță admisă. Datorită acestor caracteristici, metoda se pretează în special la analiza produselor sau extractelor de produse naturale și a soluțiilor de compoziție necunoscută.

Relațiile (33), folosite la metoda adaosului, se bazează tot pe relația fundamentală (29), după cum se va vedea mai departe.

Numărul echivalenților de depolarizant (A_1), conținuți în cei V_1 ml soluție de analizat luați în lucru, se calculează din relația:

$$A_1 = \frac{N_1 V_1}{1\,000} \qquad (34)$$

iar numărul echivalenților de depolarizant (A_2) conținuți în cei V_2 ml din soluția substanței etalon adăugați, din relația

$$A_2 = \frac{N_2 V_2}{1\,000}. \qquad (35)$$

In soluția finală de volum $(V_1 + V_2)$ *ml* — care se folosește ca etalon — se vor găsi $A_1 + A_2$ echivalenți depolarizant. Concentrația N_2 a acestuia din urmă va fi

$$N_2 = \frac{1\,000\,(A_1 + A_2)}{V_1 + V_2}. \qquad (36)$$

Inlocuind în (36) A_1 și A_2 cu valorile lor din (34) și (35) se obține:

$$N_2 = \frac{1\,000\left(\frac{N_1 V_1}{1\,000} + \frac{N_2 V_2}{1\,000}\right)}{V_1 + V_2} = \frac{N_1 V_1 + N_2 V_2}{V_1 + V_2}. \qquad (37)$$

Scanned with OKEN Scanner

Inlocuind în formula (30) scrisă sub forma $N_1 = \frac{i_1}{i_2} N_2$, pe N_2 cu valoarea lui din (37) se obţine:

$$N_1 = \frac{i_1}{i_2} \cdot \frac{N_1 V_1 + N_2 V_2}{V_1 + V_2} \tag{38}$$

din care se scoate valoarea lui N_1:

$$N_1 = \frac{i_1 N_2 V_2}{V_1 (i_2 - i_1) + i_2 V_2} = \frac{i_1 N_2}{\frac{V_1}{V_2}(i_2 - i_1) + i_2}. \tag{39}$$

Similar se poate deduce din relaţia (38) şi relaţia (33 b).

Ca şi la metoda comparaţiei, relaţiile (33) pot fi transformate în aşa fel, încît să dea rezultatul direct în forma care interesează, dacă se lucrează totdeauna în aceleaşi condiţii.

Indicaţiile pe care le dă literatura, asupra tehnicii acestei metode sînt destul de vagi. Din această cauză se procedează de obicei prin tatonare, adăugîndu-se succesiv la un volum oarecare — exact măsurat — din soluţia de analizat, diferite volume din soluţia substanţei etalon. Metoda nu este însă recomandabilă, deoarece măsurarea volumelor mici se face cu erori mai mari şi din această cauză volumul total al soluţiei substanţei etalon adăugat în 3—4 fracţiuni este mai puţin exact decît dacă s-ar fi adăugat dintr-o dată.

Apariţia unor erori mari la întrebuinţarea acestei metode a determinat să se studieze influenţa pe care o au înălţimile treptelor măsurate şi raportul dintre V_1 şi V_2 asupra exactităţii determinărilor şi rezultatele sînt date în cele ce urmează.

Eroarea procentuală a acestei metode se poate obţine astfel:

Deoarece operaţia de efectuat este tot un raport $\left(\frac{A}{B}\right)$, eroarea relativă se va calcula tot după formula $\frac{A\Delta B + B\Delta A}{AB}$ sau $\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$.

Prin urmare:

$$\varepsilon = 100 \left(\frac{N \Delta i_1}{i_1 N} + \frac{(\Delta i_1 + \Delta i_2)\frac{V_1}{V_2} + \Delta i_2}{(i_2 - i_1)\frac{V_1}{V_2} + i_2} \right) =$$

$$= 100 \left(\frac{(i_2 - i_1)\frac{V_1}{V_2} N \Delta i_1 + i_2 N \Delta i_1 + i_1 N \Delta i_2 + (\Delta i_1 + \Delta i_2)\frac{V_1}{V_2} i_1 N}{i_1 N \left(i_2 + (i_2 - i_1)\frac{V_1}{V_2} \right)} \right). \tag{40}$$

După cum se vede, aci intervin în plus faţă de relaţia (32) şi factorii variabili V_1 şi V_2.

Scanned with OKEN Scanner

Respectarea condiției 4 cere însă ca $\frac{V_1}{V_2} \geqslant 1$, iar pentru ca metoda să fie ușoară nu se pot întrebuința practic pentru V_1 volume mai mari de 5—10 ml, iar pentru V_2 mai mici decît 1—0,5 ml, ceea ce limitează variația raportului $\frac{V_1}{V_2}$ între valorile 1 și 20, de cele mai multe ori chiar între 1 și 10.

Ca și la metoda anterioară se va studia numai cazul limită $\Delta i_1 = \Delta i_2 = \pm 0{,}5$ mm.

Concluzia care se trage din discutarea relației (40) este că la întrebuințarea metodei adaosului, erorile maxime depășesc curent valoarea $\pm 2\%$ și că, spre deosebire de recomandările literaturii, volumul soluției etalon adăugat trebuie să fie cît mai mare posibil, adică egal cu al soluției analizate, pentru că numai astfel se pot micșora erorile maxime.

Trebuie să se sublinieze că întrebuințarea acestei metode necesită precauții mult mai mari la măsurarea înălțimilor treptelor, decît toate celelalte metode, ceea ce face să fie mai puțin recomandată. Ea nu poate fi folosită decît atunci cînd este singura posibilă sau cînd analiza executată admite erorile inerente acestei metode.

Concentrația soluției etalon se poate calcula din relația (33 a), înlocuind pe N_1 cu concentrația aproximativă a depolarizantului, care trebuie dozat, fixînd valoarea raportului $\frac{V_1}{V_2}$ și înălțimile pe care trebuie să le aibă cele două trepte, în funcție de limita erorii admisibile.

Metoda diagramelor etalon. Metoda diagramelor etalon a fost preconizată pentru înlăturarea greutăților de preparare a soluțiilor substanțelor etalon — la fiecare analiză — însă ea impune condiții prea grele de lucru, chiar la analizele în serie, unde are cea mai mare aplicabilitate teoretică și de aceea este puțin folosită.

Această metodă presupune de la început posibilitatea respectării depline și continue a condițiilor 1, 2, 3 și 4, precum și faptul că toate probele, care vor fi analizate, au compoziții calitativ identice și cantitativ apropiate, însăși concentrația substanței care trebuie dozată variind în limite destul de apropiate.

Modul de lucru este următorul:

— se fixează de la început tehnica de prelucrare a probei de analizat, inclusiv cantitatea de probă care va fi luată în lucru de fiecare dată;

— se prepară din substanțe pure 5—10 probe de analizat, în care cantitatea de depolarizant, sau procentul, variază în limitele între care poate varia în probele reale și este exact cunoscută;

— se prelucrează aceste probe după tehnica fixată, obținîndu-se un număr egal de soluții de analizat, care se polarografiază în con-

diţiile 1, 2, 3 şi 4 cunoscute şi constante şi care trebuie să rămînă obligatoriu aceleaşi la toate analizele următoare;

— se măsoară înălţimile treptelor obţinute, apoi cu valorile acestora şi concentraţiile sau procentele depolarizantului în probele corespunzătoare, se construieşte o diagramă etalon — denumită impropriu şi curbă de calibrare (fig. 71).

La analizele propriu-zise, se lucrează exact în aceleaşi condiţii ca la obţinerea treptelor, care au servit pentru construirea diagramei etalon. Se măsoară înălţimea treptelor şi, pe diagrama etalon, se citeşte direct concentraţia sau procentul depolarizatorului, corespunzătoare.

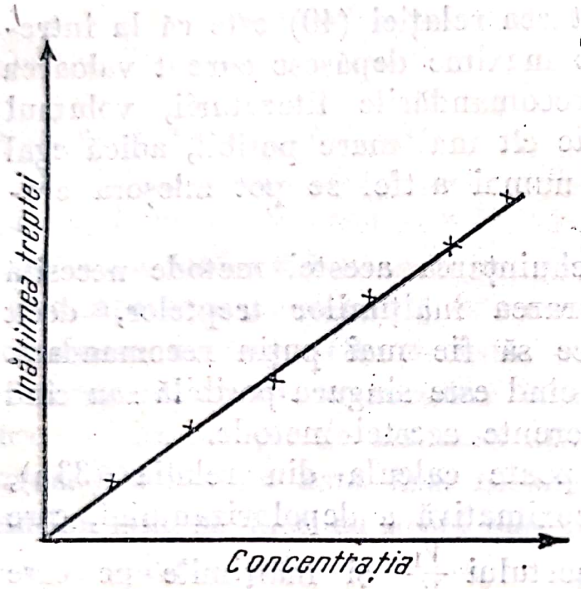


Fig. 71. Diagrama etalon

Teoretic, această metodă rezolvă toate problemele, pe care le pune etalonul, deoarece prepararea acestuia se face o singură dată pentru toate analizele aceluiaşi material.

Această metodă însă introduce condiţii de lucru aproape irealizabile sau realizabile numai în intervale de timp relativ scurte.

Pentru a constata aceasta este suficient a examina condiţiile 1, 2, 3 şi 4 care trebuie să fie constante pentru toate analizele, ceea ce este extrem de greu de realizat în practică. Experienţa arată că unii dintre factorii care influenţează înălţimea treptelor variază chiar în decursul aceleiaşi zile de lucru şi deci vor varia cu atît mai mult în zile şi anotimpuri diferite (temperatura, presiunea mercurului în electrodul picător). Metoda mai poate da o serie întreagă de erori sistematice, produse de schimbarea unuia din factori, de exemplu deplasarea polarografului sau galvanometrului de către personalul de serviciu.

In afară de aceasta mai pot surveni erori din deformarea polarogramelor în timpul uscării şi cărora de obicei nu li se dă atenţia cuvenită.

Trebuie specificat că diagrama etalon construită pentru un anumit produs este valabilă numai pentru aparatul, inclusiv galvanometrul, şi electrodul cu care a fost realizată. Ea poate servi deci — în ipoteza că celelalte condiţii rămîn constante — numai laboratorului în care a fost construită şi aci este valabilă numai pentru aparatul, galvanometrul şi electrodul picător cu care au fost obţinute datele necesare (înălţimea treptelor).

Scanned with OKEN Scanner

Prin construirea diagramelor etalon, erorile făcute la măsurarea treptelor celor 5—10 soluții se înlătură în cea mai mare parte (curba care reprezintă variația înălțimii treptei în funcție de concentrație nu trece prin toate punctele determinate experimental, ci printre ele, în așa fel încît de o parte și de alta a ei să se găsească, pe cît posibil, numere egale de puncte). Admițînd că prin aceasta se înlătură complet erorile *treptei soluției etalon* rămîn totuși de considerat erorile făcute la măsurarea treptelor soluțiilor de analizat. Dacă înălțimea acestora din urmă nu este mai mică de 50 mm, eroarea maximă de măsurare nu depășește practic $\pm 1\%$, iar pentru o eroare maximă de $\pm 2\%$ treptele nu pot fi mai mici de 25 mm.

Atunci cînd polarografistul utilizează această metodă este necesar ca înainte de toate să verifice cu mare atenție posibilitățile de menținere constantă a condițiilor 1, 2, 3 și 4.

Metoda raportului celor două trepte. Forche a observat greutățile preparării soluției etalon și a propus metoda raportului celor două trepte. El a observat că, la dozarea unui anumit depolarizant poate fi întrebuințat ca etalon un alt depolarizant, de natură chimică diferită și de aci avantajul de a putea întrebuința un număr redus de substanțe etalon, care pot fi alese dintre cele stabile.

Principiul metodei este următorul:

— se stabilește de la început tehnica prelucrării probei de analizat, care rămîne obligatorie pentru toate analizele următoare, precum și limitele între care poate varia conținutul probei în depolarizantul care trebuie dozat;

— se alege o substanță etalon convenabilă și se face cu aceasta o soluție a cărei concentrație să fie egală cu concentrația medie a depolarizantului în soluția probei;

— se prepară din substanțe pure 5—10 probe de analiză ca și la metoda diagramelor etalon și se prelucrează obținîndu-se un număr egal de soluții de probe;

— se amestecă cîte un anumit volum *a* din soluțiile probelor cu cîte un anumit volum *b* din soluția substanței etalon și se polarografiază, în așa fel, încît treptele depolarizantului și etalonului să fie cît mai mari, intrînd ambele în polarogramă;

— se măsoară înălțimile ambelor trepte, la fiecare curbă, și se calculează valoarea rapoartelor $\frac{i_1}{i_2}$;

— cu datele obținute se construiește apoi o diagramă în care se trec pe abscise concentrațiile sau procentele depolarizantului în probele analizate, iar pe ordonate valorile raportului $\frac{i_1}{i_2}$ corespunzătoare.

La toate analizele următoare, probele de analizat se prelucrează după tehnica stabilită, din soluția obținută se amestecă volumul *a* cu

Scanned with OKEN Scanner

volumul b de soluție etalon și se polarografiază. Se determină apoi raportul $\frac{i_1}{i_2}$ și se citește pe diagramă rezultatul corespunzător.

După cum se vede, la întrebuințarea acestei metode, cele două trepte necesare determinării se obțin în cursul aceleiași înregistrări a aceleiași soluții, deci condițiile 1, 2, 3 și 4 sînt îndeplinite automat. Din această cauză diagrama obținută este valabilă pentru orice polarograf și aranjament.

Această metodă are însă dezavantajul că dă o precizie mai mică a rezultatelor.

Intr-adevăr, deoarece ambele trepte se înregistrează în cadrul aceleiași curbe, suma înălțimilor lor nu poate depăși 90 mm. Aceasta înseamnă că, cel puțin una din trepte este mai mică de 50 mm, ceea ce — conform analizei făcute la metoda comparației — face ca eroarea să depășească $\pm 2\%$.

Tot din această cauză, limitele în care poate varia concentrația depolarizantului sînt foarte apropiate.

Metoda aceasta reclamă ca substanța etalon să aibă aceeași concentrație în soluțiile analizate, pentru că altfel, diagrama nu mai este valabilă.

Metoda etalonului unic. Metoda etalonului unic a fost propusă de autorul acestei lucrări. Motivele principale care au determinat propunerea ei sînt următoarele.

1. La întrebuințarea metodei comparative, prepararea unei soluții bune a substanței etalon necesită de cele mai multe ori o analiză prealabilă, executată după una din metodele chimiei analitice cantitative, în afară de metoda polarografică, ceea ce consumă de obicei mult mai mult timp decît executarea analizei propriu-zise.

2. Celelalte metode sînt ori greu de aplicat ori mai puțin exacte decît metoda comparativă.

Metoda etalonului unic reunește avantajele celorlalte metode, eliminînd în mare parte dezavantajele lor.

In principiu este asemănătoare cu metoda comparativă, preconizînd însă întrebuințarea ca etalon a unei singure substanțe, pentru majoritatea determinărilor.

Deoarece în acest caz sînt doi depolarizatori diferiți, coeficientul de difuziune D și timpul de picurare t diferă în cele două cazuri. Restul coeficienților fiind menținuți constanți, se găsește făcînd raportul celor două ecuații Ilkovič

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1 D_1^{1/2} t_1^{1/6}}{C_2 D_2^{1/2} t_2^{1/6}}. \qquad (41)$$

Inlocuind pe $\frac{I_1}{I_2}$ cu $\frac{i_1}{i_2}$ rezultă:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{C_1 D_1^{1/2} t_1^{1/6}}{C_2 D_2^{1/2} t_2^{1/6}}. \tag{42}$$

Dacă se notează raportul $\frac{D_1^{1/2} t_1^{1/6}}{D_2^{1/2} t_2^{1/6}} = f$, relaţia de mai sus devine:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{C_1}{C_2} f. \tag{43}$$

Această relaţie arată că la dozarea polarografică a unui depolarizant, într-o anumită soluţie, poate fi folosit ca etalon oricare alt depolarizant, în oricare altă soluţie dacă se poate determina valoarea factorului f.

Este suficient deci să se determine condiţiile în care acesta rămîne constant.

Factorul f va avea o valoare constantă, dacă:

— cele două soluţii, de analizat şi etalon, îşi menţin totdeauna aceleaşi compoziţii calitative, iar din punct de vedere cantitativ, dacă variază numai în limitele în care nu au o influenţă sesizabilă asupra înălţimilor treptelor; aceasta este condiţia 5.

Valoarea numerică a lui f se poate afla din relaţia (43) atunci cînd i_1, i_2, C_1 şi C_2 sînt cunoscute.

Dacă se respectă condiţiile 1, 2, 3 şi 5 valoarea factorului f este constantă, independentă de temperatură, caracteristicile şi aranjamentul aparaturii cu care s-a determinat, ea rămînînd universal valabilă.

Această analiză a condus la metoda etalonului unic, care are următorul principiu:

— se alege ca etalon unic o substanţă de formulă chimică perfect cunoscută, care să nu îşi schimbe caracteristicile în funcţie de variaţia normală a factorilor fizico-chimici ai mediului, care să fie uşor de preparat în stare pură, să prezinte calităţi polarografice deosebite şi să fie uşor accesibilă;

— se stabileşte cea mai potrivită compoziţie a soluţiei etalon;

— pentru determinarea cantitativă polarografică a unei anumite substanţe într-un anumit amestec, se alege cel mai potrivit mod de prelucrare a probei, pentru aducerea ei sub forma unei soluţii polarografiabile;

— se prepară din substanţe pure o probă de analizat, în care proporţia depolarizantului (sau concentraţia lui) să fie bine cunoscută şi apropiată de valoarea medie a substanţei pure, în probele care vor fi analizate ulterior; aceasta se prelucrează după modul de lucru

Scanned with OKEN Scanner

ales, obţinîndu-se o soluţie de analizat care în principiu este o soluţie de etalon specific;

— se polarografiază de 4—5 ori, în condiţiile 1, 2 şi 3 soluţia de analizat şi soluţia etalonului unic şi, introducînd valorile cunoscute (C_1 şi C_2) şi cele obţinute prin polarografiere (i_1 şi i_2) în relaţia (43) se determină valoarea factorului de transformare f.

La analizele propriu-zise, proba de analizat se prelucrează după modul de lucru care s-a arătat şi se polarografiază comparativ cu soluţia etalon în condiţiile 1, 2 şi 3. Inălţimile treptelor, concentraţia soluţiei etalon şi valoarea factorului f determinate anterior se introduc în formula:

$$C_1 = \frac{i_1 C_2}{i_2 f} \tag{44}$$

— dedusă din (43) — aflîndu-se concentraţia depolarizantului dozat în soluţia analizată.

Avantajele metodei etalonului unic sînt următoarele.

1. Prin posibilitatea alegerii şi folosirii unei singure substanţe etalon, aceasta poate prezenta maximum de calităţi, în special stabilitatea compoziţiei chimice. Ca urmare, soluţia etalon se poate prepara prin simpla cîntărire şi dizolvare a substanţei etalon alese, înlăturîndu-se necesitatea unei analizări prealabile a acesteia.

2. Face posibilă determinarea cantitativă a unor produşi cu formulă chimică necunoscută, dar care dau treapta polarografică, sau a acţiunii lor (determinarea factorului de transformare se poate face, de exemplu, prin comparaţie cu efectele fiziologice).

3. Determinarea factorului de transformare se face în condiţii foarte uşoare şi el rămîne universal valabil pentru substanţa şi modul de lucru la care s-a făcut, indiferent de particularităţile aparaturii cu care se lucrează sau de condiţiile de mediu.

4. Dă posibilitatea obţinerii unor trepte de înălţime maximă, ceea ce garantează o eroare maximă sub $\pm 2\%$.

5. Dă posibilitatea ca, prin convenţie, orice laborator să poată face toate dozările curente, pentru care s-au determinat modul de prelucrare a probei şi factorul de transformare, fără a avea etalonul specific şi folosind numai patru soluţii ale etalonului unic.

6. Poate fi aleasă ca etalon o substanţă care să dea soluţii stabile. In acest caz ele pot fi preparate de un laborator de stat, înfiolate şi distribuite laboratoarelor analitice care beneficiază astfel de un etalon garantat.

7. Avînd în vedere ultimele posibilităţi, metoda etalonului unic se pretează foarte bine la standardizarea analizelor polarografice. Pentru aceasta este suficient ca o instituţie competentă să stabilească pentru

Scanned with OKEN Scanner

probele de analizat respective, modul de prelucrare şi factorul de transformare corespunzător, care să fie trecute în STAS-uri.

Ca dezavantaje trebuie să se arate că metoda nu se poate aplica acolo unde între înălţimile treptelor şi concentraţiile depolarizantului nu este o dependenţă liniară, dezavantaj comun şi celorlalte metode, cu excepţia metodei diagramelor etalon, de exemplu la dozarea substanţelor proteice. De asemenea ea nu este utilizată la analizarea soluţiilor care conţin depolarizanţi în concentraţii mai mici ca $1 \cdot 10^{-4}$, deoarece la acestea trebuie folosit şi dispozitivul de contracurent, care poate erona rezultatele. (Autorul studiază actualmente condiţiile în care metoda etalonului unic poate fi folosită şi în aceste cazuri).

Substanţa întrebuinţată ca etalon unic. S-a propus ca etalon unic oxidul de cadmiu (CdO) pentru următoarele considerente:

1. este o substanţă stabilă fără apă de cristalizare şi are o formulă chimică bine definită;
2. se prezintă sub forma unei pulberi fine, ceea ce dă posibilitatea să se cîntărească exact şi cu uşurinţă orice cantitate dorită;
3. se dizolvă în acizi diluaţi;
4. reacţia $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$, care are loc la electrodul picător, este perfect reversibilă în soluţii slab acide şi de aceea treapta polarografică a depunerii ionului Cd^{2+} are o formă foarte regulată, care se pretează foarte bine la măsurări.

Deşi compoziţia şi concentraţia soluţiei de analizat pot fi alese pentru fiecare determinare în parte, s-a propus să se întrebuinţeze numai patru diluţii dintr-o soluţie etalon standard, care sînt suficiente pentru a analiza soluţii, în care substanţa de dozat se găseşte în concentraţii cuprinse între $1 \cdot 10^{-2}$ şi $1 \cdot 10^{-4}$ *n*.

Prepararea soluţiilor etalon (etalon Cd^{2+} $1 \cdot 10^{-2}$ *n*). Se cîntăresc 0,642 g CdO şi se aduc cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml, cu 200 ml HCl *n*. După dizolvare (10—15 min) se adaugă 5 ml soluţie alcoolică 0,2% roşu de metil şi soluţie KOH *n* pînă la virarea indicatorului. (Se consideră virare prima schimbare de culoare la care soluţia devine opalescentă). Se adaugă 5 picături HCl *n* pentru întoarcerea virării, apoi un exces de 10 ml şi se completează la semn cu apă distilată, la temperatura de gradare a balonului (sau se face corecţia de temperatură).

Soluţia de diluare. 14,911 g KCl se aduc cantitativ cu apă distilată într-un balon de 1 000 ml. Se adaugă 5 ml soluţie alcoolică 0,2% roşu de metil, 10 ml HCl *n* şi se completează la semn cu apă distilată, la temperatura de gradare a balonului.

Diluţiile. Celelalte diluţii se prepară amestecînd 250 ml din soluţia imediat mai concentrată, cu 750 ml soluţie de diluare, concentraţiile lor fiind respectiv $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *n*, $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ *n* şi $1{,}562\,5 \cdot 10^{-4}$ *n*.

Scanned with OKEN Scanner

Condiţiile de etalonare. Pentru fiecare mod de prelucrare a probei, deci pentru fiecare fel de analiză, se întrebuinţează numai una din cele patru soluţii etalon propuse. In cazul cînd se întrebuinţează mai multe, factorul se stabileşte pentru fiecare în parte.

Factorul de transformare pentru o substanţă şi un mod de lucru anumit trebuie să fie media a cel puţin 4—5 determinări.

Stabilirea cantităţii de probă luată în lucru. Pentru produşi a căror concentraţie în compusul de dozat variază cu cel mult $\pm 20\%$ în jurul unei valori medii X, se ia în lucru cantitatea care, dacă ar conţine compusul de dozat în concentraţia X, ar da după prelucrare o soluţie, în care acesta să aibă o concentraţie egală cu a etalonului.

Pentru produşi a căror concentraţie în compusul de dozat variază cu mai mult de $\pm 20\%$ în jurul unei valori medii X, se pot folosi două metode:

1. Se ia în lucru cantitatea care, dacă ar conţine compusul de dozat într-o concentraţie cu 20% mai mare decît cea mai mică concentraţie posibilă, ar da după prelucrare o soluţie, în care acesta să aibă o concentraţie identică cu a etalonului întrebuinţat. Această precauţie este necesară pentru a se putea dilua soluţia analizată, în cazul cînd este prea concentrată. La diluare este însă necesar să se procedeze în aşa fel, încît să nu se schimbe compoziţia soluţiei peste limitele admise, ceea ce se realizează practic prin utilizarea soluţiilor de bază.

2. Se ia în lucru cantitatea care, dacă ar conţine compusul de dozat în concentraţia cea mai mare posibilă, ar da o soluţie în care acesta să aibă o concentraţie egală cu cea mai concentrată soluţie etalon întrebuinţată.

Pentru executarea analizei se polarografiază soluţia, galvanometrul avînd o sensibilitate astfel aleasă, încît treapta obţinută să aibă o înălţime de 60—80 mm, iar soluţia etalon la aceeaşi sensibilitate să dea o treaptă de cel puţin 50 mm.

In acest ultim caz este necesar să se cunoască factorii de transformare corespunzători diluţiilor etalonului.

La întrebuinţarea metodei etalonului unic condiţiile 1, 2 şi 3 trebuie respectate numai la înregistrarea celor două curbe necesare analizei, iar condiţia 5 la toate analizele.

Metoda etalonului unic îşi găseşte aplicaţii în toate domeniile şi mai ales acolo unde se analizează produse diferite, deoarece pentru toate, analistul nu are nevoie decît de cele patru soluţii etalon propuse, nemaifiind obligat să întrebuinţeze etaloane specifice.

Scanned with OKEN Scanner

§ 26. Tehnica măsurării înălțimilor treptelor

Se numește înălțimea unei trepte distanța verticală dintre punctele care reprezintă potențialul de depolarizare și potențialul la care s-a atins curentul de difuziune. Determinarea acestora se face după una din metodele expuse în capitolul *Determinări calitative.*

Dacă la determinările calitative, eroarea de măsurare admisibilă era ± 1 mm, s-a văzut din analizele anterioare că la determinările cantitative nu se poate admite o eroare mai mare de $\pm 0{,}5$ mm și desigur, cu cît măsurarea este mai exactă, cu atît mai exacte vor fi și rezultatele analizei.

Din această cauză atît stabilirea punctelor cît și măsurarea în sine trebuie făcute cu cea mai mare atenție. In acest scop, este practic ca liniile de simetrie să nu fie trase direct pe polarogramă, ci pe o hîrtie de calc suprapusă. In felul acesta, dacă liniile de simetrie au fost trase greșit, ele pot fi refăcute pe altă hîrtie, fără ca vechile linii să fi lăsat vreo urmă pe polarogramă. Mai mult încă, dacă liniile de simetrie ar fi trase direct pe polarogramă, la repetarea măsurării este foarte probabil să se facă aceeași greșeală.

Pentru a se mări exactitatea rezultatelor se recomandă ca măsurarea înălțimilor să se facă de 2—3 ori și în calcule să se introducă media valorilor obținute. In acest caz, trasarea liniilor de simetrie pe hîrtie de calc dă rezultatele cele mai bune, pentru că prin aceasta se elimină în cea mai mare măsură și erorile provenite din însăși trasarea greșită.

Ca linie de reper, este bine să se ia una din liniile de abscise, care se va trasa și pe hîrtia de calc, în cazul folosirii acesteia.

Aproximarea înălțimilor se va face la 0,25 mm, așa încît rezultatul să indice și jumătăți de milimetru, dacă este cazul.

La determinările polarografice cantitative este de o importanță deosebită ca treptele măsurate să aibă pe cît posibil aceleași unghiuri între platforme și porțiunile crescătoare, cu excepția metodelor raportului celor două trepte și etalonului unic. Astfel, dacă se întrebuințează metoda comparativă și trebuie să se compare treptele din fig. 72, rezultatele obținute nu pot fi exacte, din cauza deosebirii de înclinare a platformelor.

Atunci cînd se întrebuințează una din cele două metode, treptele pot avea aspecte diferite, însă treptele aceluiași depolarizant trebuie să respecte condiția de mai sus.

In metoda comparației și cea a adaosului, sistemul de determinare a punctelor, care reprezintă potențialul de depolarizare și potențialul la care s-a atins curentul de difuziune, trebuie să fie același pentru cele două trepte necesare unei analize, însă poate fi schimbat la diferite analize. Metoda diagramelor etalon necesită adoptarea unui sistem unic de determinare a celor două puncte, la toate analizele, care se

Scanned with OKEN Scanner

execută pe baza aceleiaşi diagrame. La metoda raportului celor două trepte şi cea a etalonului unic, cele două trepte, care servesc la executarea unei analize, pot avea aspecte diferite şi deci li se pot aplica sisteme diferite de determinare a punctelor. Insă, sistemele întrebuinţate trebuie să fie unice pentru toate analizele, la care se foloseşte aceeaşi diagramă sau acelaşi factor de transformare.

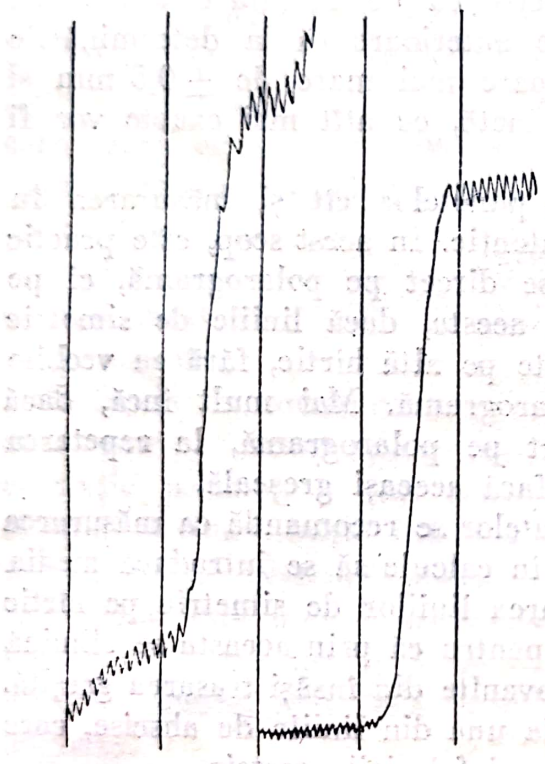


Fig. 72. Treptele din această polarogramă nu se pot compara deoarece au aspecte diferite

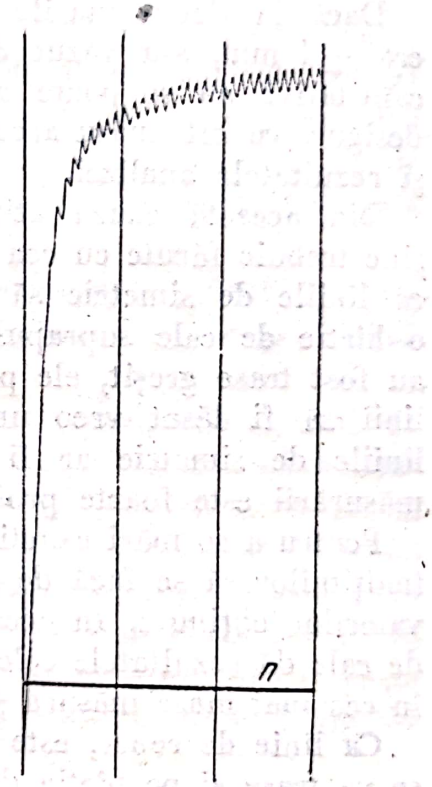


Fig. 73. Treaptă fără platformă inferioară (depolarizant Hg^{2+}):
n — linia de zero

Un aspect particular îl prezintă măsurarea treptelor care nu au decît o singură platformă şi anume acelea cărora le lipseşte platforma inferioară (acestea sînt singurele măsurabile).

Literatura arată că în acest caz se foloseşte în locul platformei inferioare aşa-zisa *linie de zero* a galvanometrului (fig. 73). Linia de zero se realizează printr-o înregistrare oarbă, la care circuitul electrolitic este deschis prin manevrarea butonului *10* (fig. 26) sau prin scoaterea electrodului din soluţie. Ea reprezintă poziţia de echilibru a galvanometrului, adică aceea pe care o are cînd, fiind deblocat, nu trece prin el nici un curent electric.

Practic, la treptele care nu au decît platforma superioară se procedează în felul următor: se înregistrează în primul rînd treapta respectivă, avînd grijă ca, în poziţia de repaus, semnul luminos trimis de lampa galvanometrului să se găsească între gradaţiile 0,5 şi 1 ale scalei ordonatelor. După aceea se deschide circuitul electrolitic

şi se înregistrează încă o dată pornindu-se de la aceeaşi abscisă, fără a mai face modificări polarografului. Se poate înregistra continuu sau mai bine se înseamnă numai trei puncte, prin care, după developare, se trasează cu creionul linia de zero.

Trebuie subliniat că metoda de înregistrare a liniei de zero nu cu deschiderea circuitului de electroliză, ci cu deschiderea circuitului de alimentare, adică înlăturarea tensiunii aplicate, este greşită, deoarece, de multe ori, între electrodul picător şi celălalt electrod iau naştere diferenţe de potenţial, care fac ca prin circuitul de electroliză să treacă un curent oarecare, uneori în sens normal iar alte ori în sens invers (depinde de sensul diferenţei de potenţial). Prin aceasta linia de zero nu mai reprezintă intensitatea zero a curentului de electroliză şi, ca urmare, rezultatele cantitative sînt eronate.

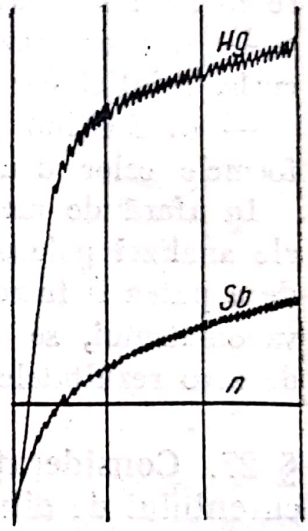


Fig. 74. Curba depolarizantului (*Hg*) curba soluţiei de bază (*Sb*) şi linia de zero (*n*)

Ca înălţimea treptei, se consideră distanţa verticală dintre linia de zero şi punctul corespunzător potenţialului la care s-a atins curentul de difuziune.

N. Bruja, obţinînd cu această metodă erori mult mai mari decît $\pm 2\%$, a făcut un studiu critic asupra ei, găsind că, într-adevăr, la folosirea liniei de zero, se pot obţine erori foarte mari ajungînd chiar pînă la 100%, în funcţie de înălţimea treptelor măsurate. Acestea se datoresc faptului că aproape niciodată linia de zero nu corespunde cu linia care reprezintă curentul rezidual al soluţiei, în care se găseşte depolarizantul (adică al soluţiei de analizat din care ar lipsi numai depolarizantul) (fig. 74). Cercetările lui, făcute asupra mai multor substanţe, care dau trepte fără platformă inferioară, ionii de mercur, cupru, clor şi vitamina C, au dus la concluzia că este mult mai bine să se întrebuinţeze ca reper pentru măsurarea înălţimilor acestor trepte, nivelul la care se plasează la aceeaşi sensibilitate şi în aceleaşi condiţii curentul rezidual al soluţiei de bază respective.

Eroarea obţinută prin această metodă se menţine totdeauna în limitele normale de $\pm 2\%$.

Practic se lucrează în felul următor (metoda comparativă):

— un volum *a* din soluţia probei se amestecă cu un volum *b* dintr-o soluţie de bază, obţinîndu-se soluţia de analizat;

— se prepară o soluţie oarbă adăugînd la volumul *b* din soluţia de bază un volum *a* de apă distilată sau, mai bine, o soluţie de compoziţie apropiată cu soluţia probei;

Scanned with OKEN Scanner

— se prepară soluţia etalon, amestecînd volumul b din soluţia de bază, cu volumul a din soluţia substanţei etalon;

— se polarografiază mai întîi soluţia de analizat, în condiţii obişnuite; după aceea şi fără a schimba cu nimic poziţia pieselor polarografului (în afară de vasul de electroliză) se polarografiază soluţia oarbă pornind de la aceeaşi abscisă. In felul acesta cele două curbe se înregistrează exact una sub alta;

— se procedează la fel şi cu soluţia etalon, înregistrîndu-se şi aci curba soluţiei oarbe;

— ca înălţimi ale treptelor se iau distanţele verticale dintre platformele celor două perechi de curbe suprapuse (v. fig. 74).

In afară de menţinerea exactităţii rezultatelor în limitele normale ale analizei polarografice, metoda propusă de N. Bruja are avantajul de a putea fi întrebuinţată şi atunci cînd, la sensibilităţi mari ale galvanometrului, se foloseşte contracurentul şi cînd prin metoda liniei de zero rezultatele sînt complet eronate.

§ 27. Considerații asupra proporționalității dintre intensitatea curentului de difuziune și concentrația depolarizantului în soluția analizată

Formula lui Ilkovič (25) demonstrează că între intensitatea curentului de electroliză, obţinut în condiţiile metodei de analiză polarografică utilizînd electrodul de mercur picător, şi concentraţia depolarizantului în soluţia analizată, există o proporţionalitate directă.

Experienţa a arătat însă că această proporţionalitate nu se respectă totdeauna.

In cazul fenomenelor polarografice catalizate explicaţia este simplă, deoarece cataliza nu decurge după legea acţiunii maselor. Sînt însă cazuri, dintre care se va cita numai cel semnalat de Lialikov şi Uşatenko la determinarea cuprului în oţeluri, cînd această proporţionalitate este inexistentă şi altele în care proporţionalitatea directă este înlocuită printr-o relaţie liniară chiar cînd procesul electrodic nu este catalizat.

Nu se va face o analiză completă a acestor abateri. Totuşi este necesar să se facă unele precizări (care sînt date de autorul acestei lucrări) pentru a aduce o eventuală clarificare în problema respectivă.

In cazul cînd dependenţa dintre înălţimea treptelor şi concentraţia depolarizantului în soluţia analizată este reprezentată printr-o linie curbă (fig. 75) înălţimea treptei cuprului, măsurată pe polarogramă, este denaturată de prezenţa fierului în soluţia analizată. Deşi nu se cunoaşte modul în care au fost făcute înregistrările, care au servit

la construirea diagramei, se presupune că forma sub care a fost eliminat sau blocat fierul din soluţia analizată, antrenează şi cuprul, pe măsura creşterii concentraţiei acestuia din urmă. Fenomene asemănătoare se petrec şi în celelalte cazuri cînd deşi reacţia electrodică nu este catalizată, dependenţa dintre concentraţia depolarizantului şi înălţimea treptei nu poate fi reprezentată printr-o relaţie liniară.

La relaţiile liniare dintre concentraţiile depolarizantului şi înălţimile treptelor corespunzătoare, probabil că intervin erorile produse de prezenţa altor depolarizanţi, existenţi în soluţiile analizate în concentraţii mici, ale căror trepte se produc la potenţiale apropiate de treptele

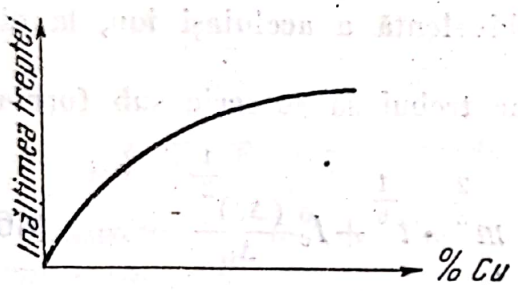


Fig. 75. Diagrama de etalonare pentru determinarea cuprului în oţeluri

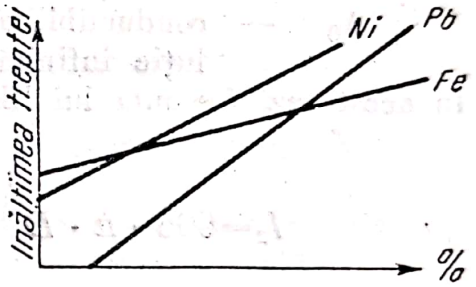


Fig. 76. Diagrama de etalonare pentru dozarea fierului, plumbului şi nichelului în alamă

depolarizanţilor ce trebuie dozaţi şi care eronează înălţimile măsurate. Printre aceştia oxigenul şi mercurul, acesta din urmă apare în soluţie prin dizolvarea electrozilor, ocupă primul loc. Este de altfel imposibil de conceput că, aşa cum arată fig. 76, un depolarizant ar da treaptă fără a exista în soluţie (la concentraţia 0% curbele Ni şi Fe taie axa înălţimilor la valori pozitive, diferite de zero). Faptul că, deşi existent în soluţia analizată, un depolarizant nu mai dă treaptă (curba Pb taie axa concentraţiilor înaintea originii) nu poate fi explicat decît prin blocarea parţială a depolarizantului. Dacă depolarizantul este un complex, probabil că, în acest caz, o parte din compusul urmărit nu este legat, ceea ce explică de ce există în soluţie dar nu dă treaptă.

Se subliniază că din cauza acestor abateri, literatura recomandă ca înălţimile treptelor soluţiei etalon şi soluţiei analizate să fie cît mai apropiate.

Verificarea ecuaţiei lui Ilkovič pentru curentul de difuziune a dus la rezultate care concordă cu cele teoretice în limită de $\pm 10\%$. Această concordanţă mai slabă demonstrează ori inexactitatea cu care se pot face măsurările diferiţilor factori care influenţează intensitatea curentului, ori faptul că ecuaţia lui Ilkovič este incompletă.

Lucrările lui I. P. Gohstein [5] au arătat că în prezenţa unui exces de electrolit indiferent, curentul limită I_c al unui cation se compune

Scanned with OKEN Scanner

din curentul de difuziune — dat de relaţia lui Ilkovič şi un curent suplimentar I_s, dat de relaţia:

$$I_s = I_c^0 \frac{(\Lambda_c)^{\frac{1}{2}}}{\Lambda_0} \tag{45}$$

în care

I_c^0 este curentul limită pe care l-ar avea cationul în absenţa electrolitului indiferent;

Λ_c — conductibilitatea echivalentă a cationului la concentraţia dată;

Λ_0 — conductibilitatea echivalentă a aceluiaşi ion, la diluţie infinită.

In acest caz, formula lui Ilkovič ar trebui să se scrie sub forma:

$$I_c = 605 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} + I_c^0 \frac{(\Lambda_c)^{\frac{1}{2}}}{\Lambda_0} \tag{46}$$

pentru un electrolit indiferent de valenţă 1—1.

I. P. Gohstein precizează că, deşi rezultatele experimentărilor arată o concordanţă mulţumitoare, relaţia (46) este semiempirică şi ea trebuie fundamentată ştiinţific.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VII

POLAROGRAFIA CA MICROMETODĂ

§ 28. Particularităţile microanalizei polarografice

Polarografia este una din micrometodele cele mai sensibile şi cele mai exacte, pe care le cunoaşte chimia analitică actuală.

Executarea unei microanalize polarografice nu se deosebeşte de determinările obişnuite, din punctul de vedere al tehnicii executării, însă ea are anumite particularităţi, asupra cărora se va insista în cele ce urmează. Particularităţile acestea sînt în funcţie de trei aspecte caracteristice soluţiei de analizat şi anume:

— soluţia de analizat este foarte diluată, însă are un volum destul de mare;

— soluţia de analizat este relativ concentrată, însă are un volum foarte mic;

— soluţia de analizat este foarte diluată şi are un volum foarte mic.

Fiecare dintre aceste aspecte are o anumită rezolvare care prezintă avantaje şi dezavantaje. Primele două aspecte nu pot fi reduse totdeauna la unul singur (prin concentrarea sau diluarea soluţiei) şi de aceea se vor studia fiecare în parte.

Soluţia de analizat este foarte diluată însă are un volum destul de mare. Aparent, în acest caz singura precauţie care trebuie luată este aceea de a se lucra cu un galvanometru foarte sensibil, încît treapta depolarizantului să fie bine măsurată. Experienţa a arătat că în toate soluţiile diluate se găseşte dizolvat oxigen, care dă două trepte de reducere: una la potenţialul —0,2 V, care are un domeniu de tensiune (interval de potenţial în limitele căruia începe şi se termină treapta) relativ mic şi alta, la potenţialul —1,0 V, cu un domeniu de tensiune mare.

Concentraţia oxigenului în aceste soluţii fiind aproximativ $1 \cdot 10^{-3}$ *n* rezultă că, în mod normal nu se pot analiza soluţii în care depolarizantul are o concentraţie mai mică decît $1 \cdot 10^{-3}$ *n*. Domeniul mare

de tensiune al celei de a doua trepte de reducere a oxigenului îngreuiază chiar analizarea unor soluţii în care depolarizantul este mai concentrat, dacă acesta dă treapta la potenţiale cuprinse între —0,6 V şi —1,4 V, căci treapta lui se uneşte cu a oxigenului formînd una singură.

Deci trebuie îndepărtat oxigenul din soluţiile analizate.

Pentru aceasta s-au propus mai multe metode: încălzirea soluţiei, menţinerea ei un anumit timp în vid etc. Dintre toate se întrebuinţează curent numai două, întrucît celelalte sînt ori puţin eficace ori aduc complicaţii mai mari.

Prima, care se întrebuinţează în special atunci cînd soluţia analizată este acidă, constă în barbotarea prin soluţie a unui gaz inert, care antrenează într-un anumit timp, de obicei 1—10 min, tot oxigenul din soluţie. In acest scop se întrebuinţează ca vas de electroliză unul din tipurile indicate în fig. 51, 52 şi 53.

Gazul inert poate fi: hidrogen, azot sau bioxid de carbon, acesta din urmă prezentînd avantajul unei densităţi mai mari ca a aerului, ceea ce face ca la întrebuinţarea lui să se poată lucra chiar în vase deschise. Gazele comprimate pot fi furnizate de butelii de oţel cu gaze comprimate, însă metoda este puţin utilizată din cauza greutăţii micşorării presiunii lor.

Pentru azot, butelia reprezintă deocamdată singura sursă utilizată.

Pentru producerea hidrogenului se foloseşte de obicei aparatul Kipp. Acesta are însă dezavantajul că furnizează gaz sub presiune mică, de multe ori insuficientă pentru a învinge rezistenţa pe care o introduc vasele spălătoare şi mercurul anodic, care astupă capătul tubului de barbotare. Din acest motiv şi datorită marii sale purităţi se întrebuinţează hidrogenul electrolitic, produs fie în aparate obişnuite pentru obţinerea electrolitică a gazelor, fie în aşa-numitul *hidrogenator* (v. [5] şi [11]). Debitul hidrogenatorului este însă relativ mic, iar aparatul greu de realizat din cauza cantităţii mari de platină necesară.

In ceea ce priveşte bioxidul de carbon el poate fi furnizat de butelii sau de un aparat Kipp.

Deoarece sursa cea mai uşoară pentru furnizarea gazelor inerte rămîne deocamdată aparatul Kipp, autorul a propus întrebuinţarea unei supape de siguranţă cu mercur[1], care, ataşată acestui aparat, îi poate asigura o presiune utilă de cîţiva metri coloană de apă, ceea ce este absolut suficient pentru polarografie (fig. 77). Supapa se montează prin intermediul unui dop de cauciuc, în locul obişnuitei pîlnii de siguranţă.

Funcţionarea ei este simplă şi nu se va mai descrie. Se subliniază numai că rezervorul în care se găseşte mercurul trebuie să aibă un

[1] Inovaţia nu este încă omologată.

diametru interior de 4—5 ori mai mare decît diametrul interior al tubului în care se ridică mercurul, pentru a permite cu uşurinţă realizarea contactului dintre soluţia acidă şi materialul cu care reacţionează. Presiunea la care supapa cedează se reglează prin cantitatea mai mare sau mai mică de mercur introdus în ea.

Cînd aparatul este pus în funcţiune prima dată, se deschide robinetul de degajare a gazului, pînă în momentul cînd soluţia acidă a intrat în contact cu materialul cu care reacţionează, apoi robinetul se închide. Prin aceasta aparatul este pus sub presiune şi poate fi întrebuinţat.

Pentru scopuri polarografice este absolut suficientă o denivelare a mercurului de 10 cm, care corespunde unei presiuni de aproximativ 1,3 m col. apă.

Indepărtarea oxigenului prin barbotarea unui gaz inert depinde în primul rînd de volumul soluţiei analizate, de suprafaţa de contact dintre soluţie şi atmosfera care există în interiorul vasului de analiză, de volumul acestuia, de temperatură, de viteza de barbotare şi de mărimea bulelor de gaz. In ceea ce priveşte volumul soluţiei, acesta poate fi ales de 1—5 ml; iar dacă vasul care-l conţine are la rîndul său un volum cît mai mic, sînt realizate o parte din condiţiile optime de lucru. Suprafaţa de contact dintre soluţie şi atmosfera interioară a vasului trebuie să fie cît mai mare posibil, însă aceasta depinde şi de volumul soluţiei de analizat, deoarece înălţimea stratului lichid deasupra electrodului nepolarizabil trebuie să fie de minimum 4—5 mm. Temperatura nu poate fi variată după dorinţă, pentru a uşura eliminarea oxigenului. Viteza de barbotare, care are cea mai mare influenţă, poate şi trebuie să fie menţinută la o valoare cît mai mare, ceea ce reduce mult din timpul necesar eliminării oxigenului. In fine, volumul bulelor de gaz trebuie să fie cît mai mic şi aceasta se realizează prin micşorarea orificiului tubului de barbotare, prin care gazul pătrunde în soluţie şi avînd grijă ca vîrful acestuia să nu intre prea adînc în mercurul electrodului nepolarizabil.

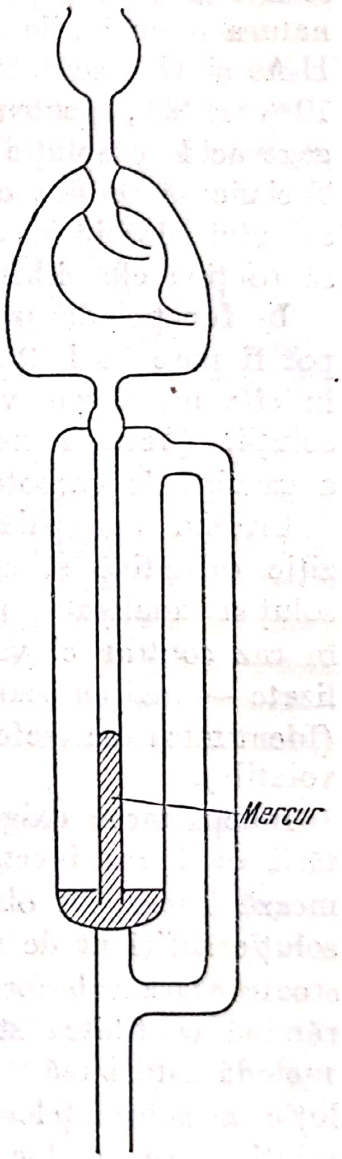


Fig. 77. Supapă cu mercur pentru măsurarea presiunii gazelor produse cu aparate Kipp

Scanned with OKEN Scanner

Oricare ar fi gazul întrebuinţat, trebuie să fie pur; gazele de butelie în special nu trebuie să conţină oxigen şi, pentru aceasta trebuie să se treacă printr-o serie de vase spălătoare, conţinînd soluţii care să reţină impurităţile. Soluţiile de spălare variază după natura impurităţilor. Astfel pentrù purificarea hidrogenului de H_2S, H_3As şi H_3P se întrebuinţează o soluţie care conţine 5% $KMnO_4$ şi 10% H_2SO_4, pentru oxigen o soluţie alcalină de pirogalol, pentru gaze acide o soluţie alcalină, pentru amoniac o soluţie de H_2SO_4 etc. Trebuie să se dea o mare atenţie la întrebuinţarea aparatului Kipp, acidului clorhidric de sinteză care, pe lîngă volatilitatea lui, poate să conţină clor liber.

In funcţie de procentul impurităţilor, aceleaşi soluţii de spălare pot fi puse în 1, 2 sau 3 vase spălătoare succesiv sau alternativ, sau, în cîte un singur vas să se introducă volume suficient de mari de soluţii. (Această necesitate implică o presiune suficient de mare a gazului de barbotare).

Ultimul vas spălător trebuie să conţină o soluţie, a cărei compoziţie calitativă şi cantitativă să fie pe cît se poate identică cu a soluţiei analizate, pentru ca gazul să se satureze aci cu vapori; în caz contrar el va modifica compoziţia procentuală a soluţiei analizate — mai cu seamă cînd barbotarea durează mult, ceea ce dă erori. (Identitatea se referă numai la lichide şi substanţe suficient de volatile).

Indepărtarea oxigenului din soluţia analizată, prin metoda barbotării unui gaz inert, este deosebit de grea atunci cînd soluţia spumează intens. De obicei, în aceste cazuri se ia în lucru un volum de soluţie suficient de mare, pentru ca, după terminarea barbotării, care scoate afară sub formă de spumă o parte din soluţie, în vas să mai rămînă cantitatea strict necesară analizei. La prima vedere, această metodă este bună, totuşi, ţinînd seamă de legea repartiţiei în soluţie a substanţelor tensioactive, este necesar să se verifice dacă soluţia care rămîne în vas nu a suferit schimbări procentuale care să ducă la eronarea rezultatelor.

A doua metodă, care poate fi întrebuinţată numai pentru îndepărtarea oxigenului din soluţii neutre sau alcaline preconizează adăugarea în soluţia de analizat, a unei soluţii de sulfit de sodiu, în cazul cînd între acesta şi vreunul din componenţii soluţiei de analizat nu există incompatibilitate. Metoda nu este utilizabilă pentru soluţiile acide, întrucît acestea descompun sulfitul punînd în libertate SO_2, care dă treaptă de reducere catodică la potenţialul de — 0,31 V. In afară de sulfitul de sodiu, au mai fost propuşi şi alţi reducători, de exemplu ionul Mn^{2+} în mediu alcalin care dă cu ionul OH^-

hidroxid manganos, acesta din urmă reacţionînd cu oxigenul şi transformîndu-se în bioxid de mangan, acidul ascorbic etc. Aceştia sînt însă mult mai puţin folosiţi, deoarece prezintă dezavantaje mai mari ca sulfitul de sodiu (dau trepte polarografice, au preţ de cost mare etc.).

Trebuie să se sublinieze că, în cazul întrebuinţării sulfitului de sodiu, se practică de multe ori o metodă care nu este recomandată şi anume: în loc să se adauge soluţiei un volum cunoscut de soluţie de sulfit, se adaugă un cristal mic (mărimea cristalului este apreciată de analist), din substanţa solidă. Nu trebuie să se uite că acest *cristal mic* se adaugă obligatoriu atît soluţiei de analizat cît şi soluţiei etalon. In această situaţie, metoda este foarte puţin exactă, deoarece aprecierea *micimii* cristalului, datorită subiectivismului şi imperfecţiei ei, poate adăuga la diferenţa de concentraţie generală a celor două soluţii, variaţii, care duc la eronarea rezultatelor.

Această metodă intenţiona să elimine dezavantajul instabilităţii soluţiei de sulfit de sodiu. Este mult mai bine să se facă pe loc o soluţie empirică de sulfit de sodiu, de volum mic, pentru prepararea căreia să nu se facă apel nici la cîntăriri, nici la aduceri la volume anumite, şi din care să se adauge volume egale, la volume de asemenea egale, din soluţia de analizat şi soluţia etalon. In felul acesta se respectă condiţiile fundamentale ale metodei de analiză polarografică, fără consum anormal de substanţe şi fără pierderi de timp inutile.

Oricare ar fi metoda întrebuinţată, îndepărtarea oxigenului din soluţie trebuie însă verificată cu toată atenţia.

Trebuie să se menţioneze că specificaţiile care se găsesc în literatura de specialitate ca: „Să se barboteze hidrogen timp de 10 min", trebuie considerate ca simple informaţii şi nu ca indicaţii categorice. Experienţa arată că, variind numai factorii principali: viteza de barbotare şi volumul bulelor de gaz, în cazul aceleiaşi soluţii, luată în acelaşi volum, timpul în care oxigenul este eliminat complet variază între cîteva minute şi cîteva ore.

Eliminarea, practic completă, a oxigenului se poate verifica foarte uşor. Pentru aceasta se procedează în felul următor.

Soluţia care trebuie polarografiată se aduce în vasul de electroliză şi se determină sensibilitatea cu care trebuie să se lucreze, pentru ca, la potenţialul maxim, la care nu se produce depolarizarea electrodului picător de către unul din componenţii electrolitului indiferent, să se obţină o deplasare cît mai mare a semnului luminos, în cadrul scalei ordonatelor.

Se aplică după aceea metoda aleasă de îndepărtare a oxigenului.

Din timp în timp se verifică eficacitatea ei indicată prin deplasarea semnului luminos către poziţia care arată că prin galvanometru

Scanned with OKEN Scanner

nu trece nici un curent (către originea scalei ordonatelor). Dacă semnul luminos se apropie prea mult de aceasta, se măreşte sensibilitatea şi se procedează identic în continuare, pînă cînd la două observaţii succesive, nu se mai poate determina o deplasare sezisabilă a semnului luminos.

La microanalizele polarografice, este necesar de multe ori să se lucreze cu cele mai mari sensibilităţi posibile ale galvanometrului. In aceste condiţii însă, este înregistrat şi curentul de încărcare a picăturilor, şi de aceea curba poate să aibă aspectul din fig. 78. S-a arătat anterior că în aceste cazuri se poate folosi dispozitivul de contracurent, care anulează curentul de încărcare, redînd curbelor aspectul normal (v. curba *b* din fig. 78).

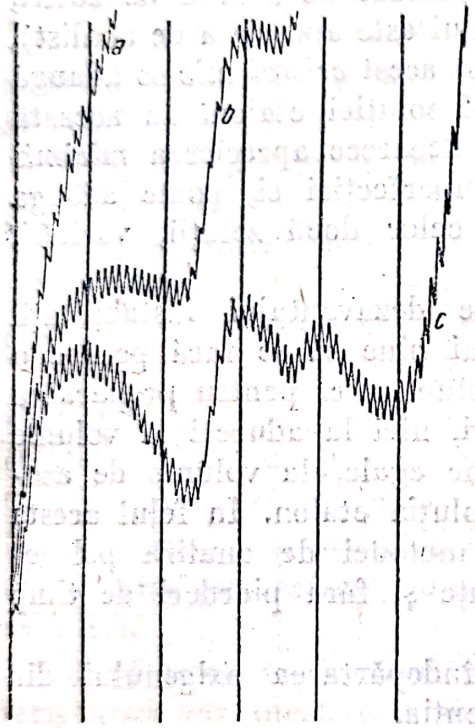


Fig. 78. Efectul curentului de condensator şi contracurentului. Cu aceeaşi soluţie conţinînd urme de plumb şi cadmiu, s-au înregistrat trei curbe cu sensibilitate 1/3: curba *a* — fără contracurent; curba *b* — cu contracurent (gradaţia 40); curba *c* — cu contracurent (gradaţia 70)

Valoarea curentului de încărcare variază printre altele cu timpul de picurare. Se ştie că la înregistrarea unei curbe, timpul de picurare variază în funcţie de potenţialele electrozilor şi anume scade pe măsura creşterii potenţialului. Din această cauză, anularea curentului de încărcare de către dispozitivul de contracurent nu este deplină şi constantă. Cu alte cuvinte, dacă se reglează valoarea contracurentului în aşa fel, încît la un anumit potenţial curentul de încărcare să fie compensat exact, la potenţialele diferite de acesta, el va fi supracompensat sau subcompensat.

Este foarte greu să se facă compensarea curentului de încărcare la valoarea justă pentru fiecare treaptă şi de aceea se obişnuieşte să se întrebuinţeze o reglare aproximativă, valabilă pentru toată curba.

In funcţie de intensitatea contracurentului, curbele pot fi crescătoare, descrescătoare sau mixte, avînd eventual şi porţiuni orizontale (fig. 79).

Pentru determinările cantitative sînt mult mai bune curbele descrescătoare, de exemplu curba *b* din fig. 79, decît cele crescătoare, întrucît măsurarea lor se face mai uşor şi mai exact. Trebuie să se sublinieze că şi în acest caz se măsoară tot distanţa verticală dintre punctele care definesc înălţimea treptelor, indiferent dacă platformele

sînt orizontale sau oblice (v. fig. 79). Dacă platformele sînt paralele se poate considera ca înălţime şi distanţa verticală dintre liniile lor de simetrie.

In capitolul *Determinări calitative* s-a arătat că întrebuinţarea contracurentului are ca efect deplasarea potenţialelor jumătăţilor treptelor. Se vor arăta acum şi alte denaturări calitative şi cantitative,

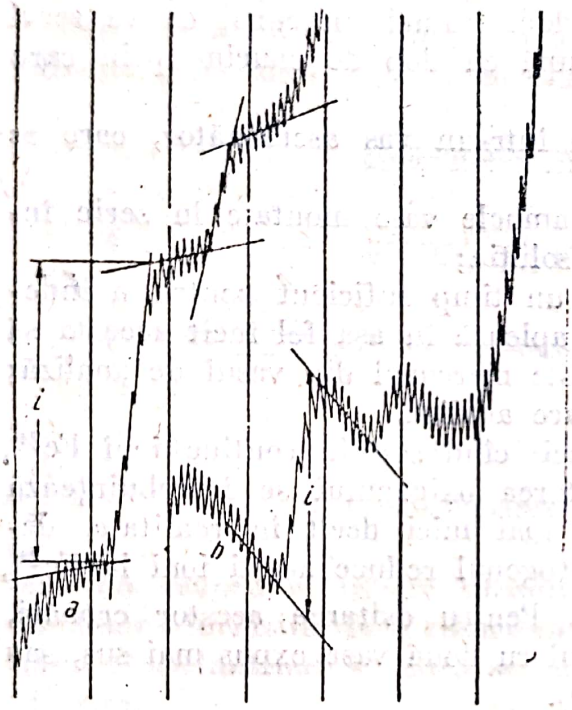


Fig. 79. Moduri de măsurare a înălţimii treptelor la curbele înregistrate cu contracurent

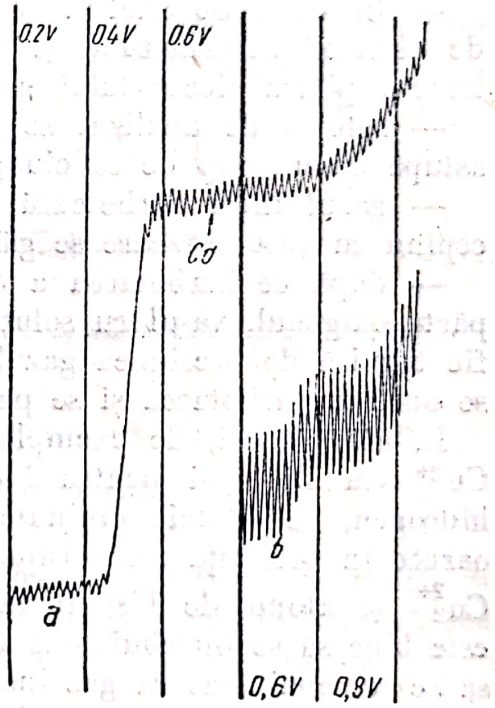


Fig. 80. Prezenţa unui depolarizator cu un potenţial de depolarizare mai mic, avînd în soluţie o concentraţie mare, îngreuiază determinarea cantitativă a unui depolarizant mai diluat, cu potenţial de depolarizare mai mare:

curba *a* — urme de cadmiu (Cd) în prezenţa unei cantităţi mari de plumb (sensibilitatea galvanometrului $^1/_{15}$); curba *b* — înregistrare separată a treptei cadmiului, cu sensibilitatea $^1/_1$

curente la microanalizele polarografice, produse din cauza unei manipulări greşite.

La polarografierea cu sensibilitate foarte mare, a soluţiilor acide sau neutre sau a celor care conţin formatori de complecşi depolarizanţi cu ionii de mercur, curba polarografică face o treaptă, mai mare sau mai mică, încă de la început. In multe cazuri această creştere este foarte supărătoare deoarece, chiar dacă ea se elimină prin deplasarea lămpii galvanometrului, treptele care se vor obţine ulterior au oscilaţii mari (v. şi fig. 80).

Această creştere se datoreşte existenţei în soluţie a ionilor de mercur, proveniţi din dizolvarea urmelor de oxizi, care se găseau pe suprafaţa electrodului nepolarizabil. De asemenea, în cazul cînd soluţia analizată conţine anionul SO_4^{2-} acesta poate dizolva mercur, în prezenţa oxigenului atmosferic (fig. 79).

Scanned with OKEN Scanner

Deci mercurul întrebuinţat ca electrod nepolarizabil în special la microanalizele polarografice trebuie să fie lipsit de oxizi. De aceea este bine ca recomandările făcute la § 33 *Păstrarea, manipularea şi purificarea mercurului* să fie cît mai exact respectate.

In cazul prezenţei ionului sulfat în soluţia care trebuie analizată, evitarea dizolvării mercurului se poate face în felul următor:

— în vasul de analiză se introduce numai mercurul ce va servi de electrod nepolarizabil şi se astupă cu dop de cauciuc prin care trece capilara electrodului picător;

— soluţia de analizat se aduce într-un vas asemănător, care se astupă cu un dop de cauciuc;

— gazul inert barbotează prin ambele vase montate în serie începînd cu vasul în care se găseşte soluţia;

— după ce barbotarea a durat un timp suficient pentru a îndepărta oxigenul, vasul cu soluţie se apleacă în aşa fel încît aceasta să fie trimisă de presiunea gazului peste mercurul din vasul de analiză; se opreşte barbotarea şi se poate face analiza.

In alte cazuri, de exemplu atunci cînd soluţia conţine ioni Fe^{3+}, Cu^{2+} sau Bi^{3+} şi pentru îndepărtarea oxigenului se întrebuinţează hidrogen, rezultatele obţinute sînt mai mici decît în realitate, deoarece în prezenţa mercurului, hidrogenul reduce aceşti ioni la Fe^{2+}, Cu_2^{2+} şi atomi de bismut metalic. Pentru evitarea acestor eronări, este bine să se întrebuinţeze sistemul cu două vase expus mai sus, sau să se întrebuinţeze ca gaz inert CO_2.

Se subliniază că în soluţiile foarte concentrate oxigenul este practic insolubil, aşa încît îndepărtarea lui nu mai trebuie făcută.

Soluţia de analizat este relativ concentrată însă are un volum foarte mic. In acest caz, factorii principali sînt vasul de electroliză şi capilara electrodului picător.

Vasul de electroliză trebuie să fie suficient de îngust, pentru ca, după introducerea lichidului care trebuie analizat, acesta să aibă o înălţime de aproximativ 2 mm. El trebuie să comunice însă cu un alt vas, care să aibă o secţiune suficient de mare pentru a putea primi tot mercurul care cade din capilară, fără ca meniscul mercurului în vasul de analiză propriu-zis să varieze sensibil în timpul analizei. O secţiune printr-un astfel de vas este dată în fig. 51. Pentru umplere, vasul se apleacă în aşa fel, încît în ramura care serveşte de celulă electrolitică, meniscul mercurului să iasă puţin în afară. Cu o pipetă foarte fină se lasă pe acest capăt o picătură din lichidul de analizat şi în acelaşi timp vasul se aduce la poziţia normală; meniscul mercurului coboară în interiorul vasului, antrenînd şi picătura de soluţie.

Capilara întrebuinţată la astfel de analize nu poate fi de tipul baghetă, ci trebuie să fie trasă în flacără. Pentru aceasta se alege

un tub capilar cu diametrul lumenului de maximul 0,5 mm şi lung de aproximativ 120 mm, care se spală cu amestec cromic pînă devine absolut curat (se lasă 24 ore în amestec, aşezat vertical într-o eprubetă); se spală apoi cu multă apă, apoi cu eter şi alcool sau cu acetonă şi se usucă în etuvă la 40—50 °C.

Lumenul capilarei trebuie să fie perfect curat, pentru că, altfel, aceasta se va înfunda repede, în timpul funcţionării.

Capilara astfel curăţită se aduce cu mijlocul în flacără şi se încălzeşte pînă cînd sticla începe să se moaie. Din acest moment se

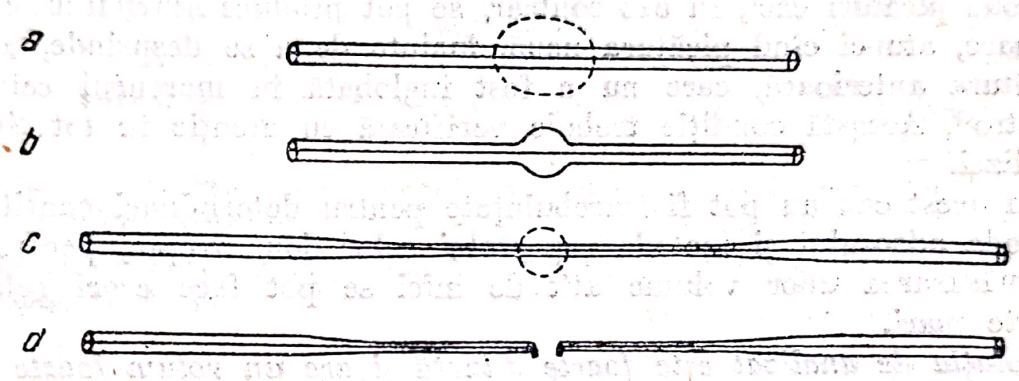


Fig. 81. Confecţionarea capilarelor trase în flacără

execută asupra ei uşoare presiuni, în aşa fel încît să se umfle în porţiunea încălzită, fără răsucirea lumenului, şi se continuă încălzirea, pînă cînd lumenul — care se subţiază mereu — este pe cale de a dispare.

Se scoate tubul din flacără şi se trage puternic de capete, obţinîndu-se astfel o capilară cu mijlocul subţiat; se topeşte la mijloc, obţinîndu-se două capilare (v. fig. 81).

Executarea acestor capilare este destul de dificilă şi de aceea se recomandă ca, atunci cînd sînt necesare, să se facă mai multe, din care să se poată alege una bună.

Pentru întrebuinţare, aceste capilare se montează mai întîi ca şi capilarele baghetă. Mercurul va comprima aerul în lumen către capătul topit. Se reperează locul pe care s-a oprit menisçul mercurului în capilară, apoi se taie o porţiune mică de la capătul topit; mercurul va începe să se deplaseze relativ lent în interiorul lumenului. Dacă lumenul este prea îngust, deplasarea se va opri fără ca picurarea să mai aibă loc. In acest caz se va mări la maximum înălţimea rezervorului cu mercur şi se va bate uşor, cu degetul sau cu un obiect de lemn, capilara, căutînd a ajuta deplasarea meniscului şi începerea picurării. Dacă picurarea nu începe, se mai taie o mică porţiune din partea îngustă a capilarei şi se procedează ca mai sus, pînă cînd începe picurarea. Abia după aceasta se poate introduce capătul capilarei în apă sau într-o soluţie oarecare.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă timpul de picurare obţinut pentru poziţia cea mai înaltă a rezervorului este totuşi prea mare, se mai scurtează porţiunea îngustă a capilarei prin tăiere.

Capilarele trase se obţin destul de greu şi sînt mult mai delicate decît cele baghetă, de aceea trebuie păstrate cu mai multă grijă.

Cînd se întrebuinţează împreună cu vasele din fig. 51, pentru microdeterminări; capilara trasă se introduce cu atenţie în soluţie, pînă cînd între vîrful ei şi meniscul mercurului electrodului nepolarizabil distanţa este puţin mai mare decît suma diametrelor maxime a două picături căci, în caz contrar, se pot produce scurtcircuite trecătoare, atunci cînd picătura nouă, înainte de a se desprinde, atinge picătura anterioară, care nu a fost înglobată în mercurul celuilalt electrod. Această condiţie trebuie verificată cu atenţie în tot timpul analizei.

In acest caz nu pot fi întrebuinţate pentru determinări cantitative metoda adaosului şi metoda raportului celor două trepte, pentru că, la măsurarea unor volume atît de mici se pot face erori relative foarte mari.

Soluţia de analizat este foarte diluată şi are un volum foarte mic. Această soluţie are foarte multe dezavantaje. Operaţia cea mai grea este îndepărtarea oxigenului. Dacă volumul analizat este mai mare decît 0,5 ml se poate întrebuinţa încă metoda barbotării unui gaz inert, întrebuinţîndu-se de exemplu numai partea subţire a unui vas Novak sau vase Heyrovsky de construcţie specială. Dacă volumul soluţiei de analizat este mai mic de 0,5 ml trebuie să se întrebuinţeze sulfitul, căpătînd erori destul de mari. Intr-adevăr, dacă se amestecă un volum cunoscut din soluţia de analizat, cu un volum cunoscut dintr-o soluţie de sulfit, pot surveni erori din măsurarea inexactă a volumelor mici, iar dacă se adaugă sulfit solid, erorile provin din cauza variaţiei prea mari a concentraţiei generale a soluţiilor de analizat şi etalon.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VIII

Întreținerea și depanarea polarografului și anexelor

Ca orice aparat, polarograful pentru ca să funcţioneze bine trebuie să fie bine întreţinut.

O întreţinere bună înlătură cel puţin 90% din cauzele care pot provoca defecte.

§ 29. Întreținerea

Contactele mobile. Contactele ale căror piese de atingere sînt în continuă mişcare una faţă de alta se numesc mobile. Polarograful are trei contacte din această categorie şi anume: cele două contacte de la capetele potenţiometrului şi contactul alunecător.

Contactele potenţiometrului au ambele piese confecţionate din acelaşi material, aşa încît prin frecare ele se uzează uniform şi sînt prevăzute cu şanţuri care colectează praful şi oxizii.

Literatura de specialitate recomandă ca aceste contacte să fie spălate cu benzină, la nevoie lustruite cu un material abraziv şi apoi unse foarte fin cu un ulei de oase. Totuşi s-a renunţat la ungerea contactelor, deoarece aduce totdeauna complicaţii.

Contactul alunecător este confecţionat din două lame de alamă cu capătul în formă de şa, pe sub care se deplasează sîrma potenţiometrică. Cele două piese care se ating sînt formate deci din materiale diferite. Construcţia aceasta este necesară, deoarece firul potenţiometric nu trebuie să se decalibreze prin uzare. La acest contact se uzează numai piesa de alamă. Datorită formei şi modului de funcţionare, suprafeţele de contact nu se pot acoperi cu oxizi, în schimb în şaua lamelor de alamă se pot aduna fire de praf de pe potenţiometru, mai ales dacă pe aceasta din urmă a ajuns într-un fel oarecare vreo urmă de grăsime.

Pentru a evita aceasta, în timpul cînd nu funcţionează, polarograful trebuie să fie acoperit cu un postav sau cu o pînză cauciucată.

Scanned with OKEN Scanner

O precauţie asupra căreia trebuie să se insiste este aceea de a nu se atinge sîrma potenţiometrică cu mîna, ca să nu se greseze; cînd se roteşte tamburul potenţiometric cu mîna, trebuie să se apuce numai de marginea liberă a cilindrului izolant. De asemenea, în cazul cînd firul potenţiometric s-a gresat, se va şterge bine cu tifon şi se va curăţa cu un material abraziv foarte fin; în nici un caz însă nu se va şterge cu benzină sau alt dizolvant, deoarece acesta poate dizolva lacul cu care este îmbibat cilindrul izolant şi îl depune apoi pe firul potenţiometric.

Contactele semifixe. Se vor numi semifixe contactele ale căror piese nu se mişcă în timpul atingerii, dar nici nu sînt lipite, de exemplu, cu cositor.

In această categorie intră toate întrerupătoarele şi comutatoarele polarografului, bornele şi papucii conductelor, mercurul şi contactele de platină de la vasele de analiză. La toate aceste contacte trebuie observat ca suprafeţele de contact să nu fie prea mici (de exemplu, capătul unei sîrme de platină, sudată la un vas de electroliză, care s-a rupt, nu mai poate face un contact bun), şi să fie cît mai curate.

Intrerupătoarele sînt de obicei nituite, aşa încît nu se poate ajunge în interiorul lor. Aceasta constituie însă un dezavantaj, deoarece, pentru a funcţiona bine, ele trebuie unse în anumite locuri de frecare, ceea ce nu este posibil în mod curent. De asemenea sînt frecvente cazurile cînd unsoarea iniţială ajunge chiar pe armăturile metalice care trebuie să facă contact, izolîndu-le total sau, ceea ce este mult mai rău, parţial şi variabil. In aceste cazuri ele trebuie înlocuite sau scurtcircuitate în timpul lucrului.

Pentru întreţinerea comutatoarelor, este suficient a ţine aparatul cu placa apărătoare de dedesubt montată, spre a împiedica pătrunderea prafului. Atunci cînd se umblă la piesele montate sub cadru, este bine să se îndepărteze cu această ocazie şi praful depus între timp, în special de pe armăturile comutatoarelor. Se recomandă ca, atunci cînd anumite poziţii ale comutatoarelor se întrebuinţează rar, să se verifice funcţionarea aparatului înainte de începerea lucrului.

Contactele între borne şi papucii conductelor sînt în general bune, dacă piuliţele sînt bine strînse, deoarece alama, materialul din care sînt confecţionate, şi cu atît mai mult nichelul, dacă sînt nichelate, sînt atacate greu într-o atmosferă lipsită de gaze acide. Ele se acoperă cel mult cu un strat foarte fin de oxid sau carbonat, care izolează metalul de acţiunea atmosferei şi care se distruge prin frecare la strîngerea piuliţelor.

Dacă în timpul funcţionării, piuliţele nu sînt însă bine strînse, între piese se formează mici arcuri voltaice, care produc o oxidare puternică. De aceea piuliţele trebuie bine curăţite şi strînse.

Scanned with OKEN Scanner

Punctele de frecare. Toate lagărele în care se rotesc axele pieselor mobile trebuie bine unse cu vaselină neutră. Ungerea nu trebuie făcută însă în exces, deoarece — reţinînd praful — excesul devine vîscos şi îngreuiază mişcările.

Acolo unde nu se poate introduce vaselină, se întrebuinţează o soluţie de vaselină în benzină, luînd toate precauţiile ca soluţia să nu ajungă la piesele de atingere ale contactelor.

Galvanometrul. După cum s-a mai arătat, cea mai sensibilă piesă a polarografului este galvanometrul.

In cursul lucrării s-au arătat măsurile care trebuie luate ca să funcţioneze bine. Se va repeta numai că, în stare de repaus sau cînd este mişcat de la locul lui, galvanometrul trebuie să aibă bobina blocată. Este bine ca această operaţie să se facă după terminarea fiecărei serii de lucrări, căci altfel ar putea rămîne deblocat. De asemenea este foarte bine ca, pe butonul de manevră al reductorului sensibilităţii galvanometrului, să se noteze printr-o săgeată sensul în care trebuie rotit pentru mărirea sensibilităţii.

Se recomandă ca, după ce s-a lucrat cu sensibilităţi mari, schimbătorul să fie adus în poziţia unei sensibilităţi mici pentru a nu trece prin galvanometru un curent prea intens, atunci cînd analiza următoare este a unei soluţii concentrate.

Acumulatorul. Acumulatorii de plumb nu trebuie folosiţi pînă cînd nu mai furnizează curent, căci în acest caz sulfatarea lor se va produce repede. Practic, acumulatorul trebuie încărcat imediat ce, prin manevrarea reostatului pentru reglarea tensiunii la capetele potenţiometrului nu se mai pot obţine 3,8 V, respectiv 1,9 V (acumulator de 4 V, respectiv 2 V).

Pentru a se evita descărcările pînă la epuizare, este necesar ca la terminarea tuturor analizelor, a căror înregistrare s-a făcut pe o singură polarogramă, circuitul de alimentare să se deschidă şi galvanometrul să se blocheze; apoi se trece la developare.

In timp, pe bornele acumulatorilor — şi în special pe borna negativă — se produc diferite săruri, datorită electrolizei lente a aerului umed şi reacţiilor secundare care o însoţesc. Prin aceasta, pe de o parte acumulatorul se descarcă, iar pe de altă parte, la bornele respective nu se mai poate face un contact bun. Pentru a îndepărta acest dezavantaj toate părţile metalice ale bornelor trebuie unse cu vaselină neutră.

Cînd se face legătura între acumulator şi circuitul de alimentare al polarografului, se spală cu benzină bornele, se strîng bine papucii conductelor cu piuliţele respective şi totul se unge cu vaselină neutră.

Nivelul lichidului în acumulator trebuie controlat cît mai des, pentru că apa se evaporă între timp, concentrînd soluţia şi lăsînd partea superioară a plăcilor în contact direct cu aerul atmosferic,

Scanned with OKEN Scanner

ceea ce produce sulfatarea. Pentru a evita aceasta, se adaugă soluției apă distilată din cînd în cînd, în așa fel încît nivelul lichidului să depășească continuu cu aproximativ 10 mm înălțimea plăcilor. Dacă lichidul se scurge prin răsturnare el se va completa cu soluție de acid sulfuric pur, de aceeași densitate cu cel care se găsește în acumulator (de obicei 1,22—1,24).

Acumulatorul trebuie încărcat imediat după descărcare, căci altfel se sulfatează. Deoarece chiar cînd nu este întrebuințat el se descarcă lent în acrul umed, încărcarea trebuie făcută, în orice caz, o dată pe lună.

Dacă acumulatorul nu va mai fi folosit un timp mai îndelungat, este necesar pentru păstrarea lui să se ia următoarele măsuri.

Se încarcă mai întîi acumulatorul bine, se scoate electrolitul punîndu-l pentru păstrare într-o sticlă și în locul lui se introduce apă distilată. După 24 ore se aruncă această apă, se spală bine acumulatorul, se umple din nou cu apă distilată și se lasă să se descarce într-un bec de lanternă. Se schimbă din nou apa, se încarcă acumulatorul, electrolitul fiind apa distilată, se schimbă apa și se descarcă prin bec și operația se continuă pînă cînd, după încărcare, apa nu mai este acidă față de turnesol. Se aruncă și aceasta, înlocuindu-se cu altă apă și acumulatorul se poate păstra, într-un loc unde nu este expus înghețului, după ce i s-au astupat cu ceară găurile dopurilor de porțelan.

Dacă în timpul transportului se scoate acidul din acumulator, el trebuie înlocuit neapărat cu apă distilată, deoarece orice contact direct între plăcile acumulatorului (mai ales îmbibate cu acid) și atmosferă, duce la sulfatarea lor. Acumulatorul nu poate fi transportat sau păstrat cu plăcile uscate, decît atunci cînd acestea au fost pregătite special.

§ 30. Depanarea

Rezultatele obținute prin metoda polarografică sînt bune numai atunci cînd s-au respectat complet condițiile metodei și aparatul funcționează bine. Orice aspecte anormale ale curbelor polarografice trebuie să atragă atenția că în procesul de executare a analizelor există defecte.

In cele ce urmează se va indica numai depanarea sistematică a aparaturii, precum și rezolvarea unor defecte curente.

Pentru depanare, polarografistul trebuie să aibă cel puțin următorul utilaj: un clește patent, o serie de 3—4 șurubelnițe de dimensiuni potrivite, o cheie reglabilă pentru piulițe rotunde, patru crocodili, un fir de încercare făcut dintr-o sîrmă liță, izolată, lungă de

50—60 cm, la capetele căreia se montează cîte o banană, o lampă de încercare compusă din dulie, bec şi două sîrme de legătură, avînd la capetele libere banane, material de polisare, cîrpe de şters, benzină, vaselină neutră, ciocan de lipit şi material de lipit.

In cele ce urmează se vor arăta defectele polarografului şi depanarea lor.

1.1. **La închiderea întrerupătorului „motor" tamburul potenţiometric nu se roteşte.** Se aşază maneta de comandă a mişcării *34* (fig. 26) în poziţia vertical în sus şi se încearcă dacă tamburul potenţiometric se roteşte, atunci cînd este acţionat cu mîna.

1.1.1. *Tamburul potenţiometric nu se roteşte.* In acest caz, angrenajele care transmit mişcarea de la motor la tambur nu se decuplează suficient, din cauza deplasării suportului angrenajului. Se slăbesc şuruburile care îl fixează, se aşază suportul în poziţia justă şi se strîng din nou şuruburile, apoi se procedează ca la punctul următor.

1.1.2. *Tamburul potenţiometric se roteşte.* Lăsînd maneta *34* în poziţia vertical în sus, se închide întrerupătorul *20* (fig. 26).

1.2. *Şurubul fără sfîrşit al motorului nu se roteşte.* Se mişcă spre stînga pîrghia regulatorului de viteză. Dacă motorul porneşte se procedează ca la 1.3. iar dacă nu, se mişcă din nou pîrghia spre dreapta şi se procedează după cum urmează. (La aparatele cele mai noi, pîrghia regulatorului de viteză se găseşte sub carcasa motorului, care trebuie demontată pentru operaţia de mai sus).

Se deschide întrerupătorul *20* (fig. 26), se scoate contrafişa de la aparat şi în ea se introduc capetele cordonului lămpii de încercare.

1.2.1. *Lampa nu se aprinde.* Se controlează priza de curent direct, cu ajutorul lămpii de încercare.

1.2.1.1. Lampa nu se aprinde. Se înlocuiesc siguranţele arse la priză sau la tabloul de distribuţie a curentului şi se procedează ca la punctul 1.2.2. sau în caz negativ — ca la punctul 1.2.1.2.

1.2.1.2. Lampa se aprinde. Se controlează dacă sîrmele cordonului sînt bine legate la fişă şi contrafişă sau dacă cordonul nu este întrerupt. Se fac legăturile sau se înlocuieşte cordonul, după caz.

1.2.2. *Lampa se aprinde.* Se cuplează lampa de încercare paralel pe motor, legînd crocodilii de cele două sîrme care vin la motor şi se închide întrerupătorul *20* (fig. 26).

1.2.2.1. Lampa nu se aprinde. Se controlează cu firul de încercare fiecare legătură în parte şi întrerupătorul *20*, începînd de la locaşul notat „~". Pentru aceasta se fixează un crocodil la unul din picioarele locaşului, în el se introduce una din bananele firului, iar cu cealaltă se ating succesiv punctele *a*, *b*, *c* (fig. 34). Legătura dintre ultimul punct la care nu s-a aprins lampa şi primul la care s-a aprins este întreruptă. De exemplu dacă în *a* nu se aprinde şi în *b* se aprinde, întrerupătorul *20* este defect.

Scanned with OKEN Scanner

Se înlocuieşte conductorul sau se lipeşte din nou cu cositor capătul care s-a dezlipit, ori se înlocuieşte întrerupătorul defect.

Se procedează în acest fel numai pînă la motor, iar după aceea se schimbă crocodilul pe celălalt picior al locaşului, făcînd ca mai sus controlul celeilalte conducte. In nici un caz nu se va scurtcircuita motorul cu firul de încercare.

După localizarea şi rezolvarea defectului, dacă şurubul fără sfîrşit nu se roteşte se procedează ca la punctul următor.

1.2.2.2. Lampa de încercare se aprinde. De cele mai multe ori motorul este ancrasat, în special la regulatorul de viteză.

Se deschide întrerupătorul *20*, se demontează tamburul potenţiometric, apoi indicatorul regulatorului de viteză şi carcasa motorului, deşurubînd cele patru şuruburi de fixare de sub cadru.

Se demontează capacul superior al motorului, se scot piesele de transmisie şi ale regulatorului de viteză, elibefînd de orice angrenare axul principal al motorului şi se roteşte acesta cu mîna de cîteva ori. Dacă se întîmpină rezistenţă sau axul nu poate fi rotit motorul este gripat sau descentrat. Depanarea lui în continuare este bine să fie făcută la un atelier sau de o persoană competentă.

Dacă axul se roteşte uşor se închide din nou întrerupătorul *20* şi eventual se dă un impuls axului. In cazul cînd axul tot nu se roteşte, bobinajul motorului este întrerupt. Dacă întreruperea este exterioară şi vizibilă se repară pe loc, dacă nu se rebobinează la un atelier.

In cazul cînd axul se roteşte, se curăţă de unsoare piesele scoase, se cercetează dacă nu sînt rupte sau stricate, se ung moderat cu aceeaşi vaselină, se montează motorul şi se încearcă din nou.

Dacă motorul tot nu funcţionează una din piesele care s-au montat nu este aşezată la locul ei. Se slăbesc şuruburile care fixează capacul motorului şi se încearcă din nou, eventual ajutînd mişcarea să înceapă. Se strîng apoi şuruburile fără a opri mersul motorului şi aranjînd în aşa fel capacul, încît mişcarea să nu fie oprită din cauza strîngerii şuruburilor. In cazul cînd orice încercare este infructuoasă este probabil că una din piese s-a deformat şi ea trebuie înlocuită sau rectificată.

Se atrage atenţia că montarea trebuie făcută cu mare atenţie şi în special trebuie verificată poziţia braţului frenator al regulatorului de viteză, căci este posibil ca el însuşi să împiedice, după montare, funcţionarea normală a motorului.

Dacă motorul merge bine, se montează totul la loc.

1.3. *Şurubul fără sfîrşit al motorului se roteşte.* Circuitul motorului este bun, iar motorul funcţionează.

Contactul alunecător fiind dat într-o parte, se roteşte tamburul potenţiometric de cîteva ori cu mîna. Se pune motorul în mişcare

Scanned with OKEN Scanner

şi se aduce maneta de comandă a mişcării tamburului în poziţia orizontal spre dreapta *în timp ce motorul funcţionează.* La nevoie se ajută mişcarea rotind tamburul cu mîna, cîteva ture complete.

Se lasă apoi să funcţioneze numai cu motorul.

1.3.1. *Motorul nu poate roti tamburul.* Se închide întrerupătorul *20,* se îndepărtează conductorii care aduc tensiunea la contactele tamburului potenţiometric şi se reface încercarea.

1.3.1.1. Motorul nu poate roti tamburul. Se slăbeşte piuliţa *15* (fig. 26) şi se repetă încercarea. Tamburul se roteşte. Aceasta înseamnă că roata dinţată cu axul ei sau cilindrul interior al tamburului fotografic se mişcă prea greu. In acest caz se îndepărtează excesul de vaselină cu care sînt unse, se spală cu puţină benzină, se ung din nou cu vaselină neutră şi se reface încercarea. Tamburul trebuie să se rotească.

1.3.2. *Motorul roteşte tamburul.* Contactele de frecare ale tamburului potenţiometric sînt prea strînse sau înţepenite. Se desfac acestea, se curăţă cu bumbac, la nevoie chiar cu un material polizant şi se montează din nou. Tamburul trebuie să se rotească.

1.3.3. *Motorul roteşte tamburul potenţiometric, însă mişcarea acestuia din urmă este sacadată.* Se procedează ca la punctul 1.3.2.

1.3.4. *Motorul roteşte tamburul potenţiometric, însă atunci cînd se face legătura cu contactul alunecător 16 (fig. 26) rotirea se opreşte.* Lamele contactului alunecător sînt prea curbate în jos. Se micşorează curbura, arcuindu-le în sus cu mîna.

2.1. **Cînd tamburul potenţiometric este debreiat şi se pune în mişcare motorul, tamburul este totuşi antrenat, deşi ar trebui să rămînă în stare de repaus.** In acest caz se face o soluţie de vaselină în benzină şi din aceasta se lasă să cadă cîteva picături între coroana şi capătul manşonului, oprind cu mîna rotirea tamburului. Dacă prin aceasta se opreşte şi motorul, se deschide întrerupătorul *20* şi se roteşte cu mîna tamburul potenţiometric, adăugînd din cînd în cînd cîte o picătură din soluţia de vaselină, pînă cînd rotirea se face foarte uşor.

3.1. **Lampa absciselor nu se aprinde, atunci cînd întrerupătoarele *18* şi *31* (fig. 26) sînt închise.** Se verifică dacă atunci cînd gradaţia 0 a tamburului potenţiometric este exact în dreptul contactului alunecător, armăturile de contact ale întrerupătorului automat sînt în contact.

3.1.1. *Intrerupătorul automat face contact.* Se controlează dacă becul este bun, ridicînd carcasa lămpii, scoţîndu-l şi încercîndu-l direct la sector. Dacă becul este bun se controlează conductele de curent şi întrerupătorul *18* aşa cum s-a procedat la motor, pornind tot de la unul din picioarele locaşului „~" şi se înlocuieşte conducta defectă sau întrerupătorul, în cazul cînd acesta nu este bun.

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie lucrat cu atenţie cînd se ajunge la dulie, deoarece aci se poate produce scurtcircuit. Este de preferat să se oprească controlul la ultimul punct înainte de dulie, iar aceasta să fie controlată cu lampa de încercare, introducînd contactele prin locul unde se înşurubează dulia becului.

In cazul cînd nu este curent la dulie şi restul circuitului este bun, se reface legătura desfăcută a duliei.

3.1.2. *Intrerupătorul automat nu face contact.* Se scoate aparatul de la priză şi se apropie cele două lame ale întrerupătorului automat, manevrînd şuruburile *5* pentru aparatele mai vechi sau *6*, la întrerupătoarele aparatelor mai noi (v. fig. 32).

Este bine ca reglarea întrerupătorului automat să nu se facă cu aparatul în priză.

4.1. Deşi acumulatorul este încărcat, **la închiderea întrerupătorului** *17* (fig. 26) **voltmetrul de control nu arată tensiune la capetele potenţiometrului.** Se deschide imediat întrerupătorul *17*, apoi se desface conductorul de la unul din polii acumulatorului, se închide din nou întrerupătorul *17*, şi se atinge pentru un timp foarte scurt papucul conductorului de pol:

4.1.1. *Se produce o scînteie mare.* De-a lungul circuitului de alimentare există un scurtcircuit.

Se examinează cu atenţie circuitul; de obicei scurtcircuitul poate fi localizat uşor prin aspectul şi mirosul de *ars* pe care îl are izolatorul conductorilor la locul unde s-a produs accidentul. Dacă nu se observă însă nimic anormal nu trebuie să se mişte conductorii, deoarece în felul acesta se poate întrerupe scurtcircuitul fără să se identifice şi, peste puţin timp, el să se restabilească.

Pentru localizare se procedează în felul următor.

Se scoate tamburul potenţiometric. Intre un pol al acumulatorului şi conductorul care merge la el se montează un voltmetru de 6 V. Acesta trebuie să arate o tensiune egală cu tensiunea acumulatorului. Se determină conductorii care fac parte din circuitul care interesează şi se începe scoaterea lor din circuit prin dezlipirea capetelor, de la contactele tamburului potenţiometric spre borne, urmărindu-se indicatorul voltmetrului. Scurtcircuitul se află pe acel conductor la care dezlipirea unuia din capete nu are nici o influenţă asupra voltmetrului, pe cînd dezlipirea celuilalt capăt anulează tensiunea indicată de acesta.

Se izolează conductorii care sînt în scurtcircuit.

In cazul cînd polarografistul nu are voltmetru, poate întrebuinţa chiar voltmetrul polarografului, după ce s-au desfăcut legăturile care îl legau de circuitul de alimentare.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea s-ar putea întrebuința în locul indicației voltmetrului, scînteia care se produce între papucul conductorului și polul acumulatorului, la atingerea lor trecătoare. In acest caz atingerile trebuie să fie de foarte scurtă durată, deoarece se poate deteriora acumulatorul.

4.1.2. *Nu se produce nici o scînteie.* Se controlează dacă voltmetrul de control funcționează legînd în paralel cu el un alt voltmetru, sau aducîndu-i tensiunea acumulatorului direct la borne. In cazul cînd nu indică nici o tensiune, voltmetrul trebuie reparat.

Dacă voltmetrul este bun se verifică dacă nu s-au întrerupt legăturile lui cu circuitul de alimentare.

Dacă legăturile sînt bune, circuitul de alimentare este întrerupt.

Circuitul de alimentare se controlează cu firul de încercare, ca și la verificarea circuitului motorului, prinzînd unul din capetele lui la polul pozitiv al acumulatorului, cu ajutorul unui crocodil și atingînd cu celălalt capăt, în ordinea succesiunii normale, toate punctele neizolate ale ramurii pozitive a circuitului, pînă la capătul pozitiv al potențiometrului și eventual repetînd încercarea cu ramura negativă.

Dacă întreruperea se găsește între cele două puncte succesive a căror atingere a produs, pentru unul, rămînerea la zero a indicatorului voltmetrului și respectiv, pentru celălalt, indicarea unei tensiuni, se lipește legătura desfăcută, se înlocuiește conducta întreruptă sau piesa defectă.

Desigur că prin cele de mai sus nu s-au epuizat toate posibilitățile de defectare a aparaturii polarografice. Aici au fost prezentate însă cele mai curente defectări și depanarea lor.

In afara defectelor atît de ușor de sesizat, cum sînt cele de mai sus, polarografistul întîlnește de foarte multe ori și defecte greu de localizat, a căror prezență o semnalează curba polarografică.

Curbele de curent-tensiune prezintă în general trepte, ale căror aspecte foarte regulate pot fi văzute în fig. 13, 36, 61, 63 etc. Orice neregularitate a oscilațiilor și a aspectului general al curbelor indică un defect al aparatului sau o deficiență a modului de lucru.

Inainte de a trece la studierea lor, se va arăta că, de cele mai multe ori, ele sînt invizibile pe porțiunile curbei care au oscilații mici, cum sînt platformele inferioare ale treptelor, și mai vizibile, pe porțiunile cu oscilații mari, cum sînt platformele superioare, dar mai ales pe porțiunile ascendente ale treptelor; deci buna funcționare a unui polarograf se poate verifica cel mai bine supraveghind aspectul porțiunilor crescătoare ale treptelor.

Pentru a evita încercări repetate de depanări, *înainte de a începe depanarea pe care o impune observarea unei neregularități a curbei*

Scanned with OKEN Scanner

polarografice, este necesar să se verifice defectele presupuse şi apoi să se înceapă depanarea ordonat şi raţional. Procedînd astfel sînt trei avantaje:

— se localizează cu multă siguranţă defectul;
— nu se produc defecte suplimentare;
— se îmbogăţeşte experienţa polarografistului.

Cele mai frecvente neregularităţi se întîlnesc sub forma apariţiei pe curba polarografică a unor dinţi (un fel de maxime mici) îndreptaţi în sus sau în jos.

1. *Dinţi îndreptaţi în sus* (fig. 82). Orice deplasare a semnului luminos către dreapta, de-a lungul fantei tamburului fotografic, respectiv în sus pe polarogramă, indică o creştere a curentului de electroliză; de aceea toţi dinţii îndreptaţi în sus arată o creştere bruscă a curentului de electroliză.

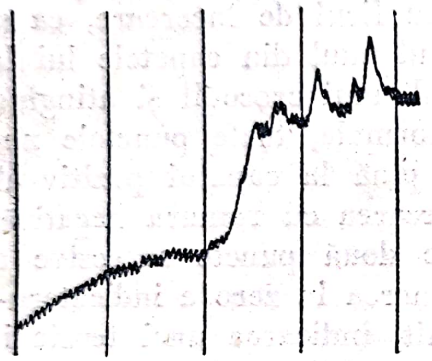


Fig. 82. Dinţi îndreptaţi în sus

Singura cauză posibilă a creşterii curentului de electroliză în condiţiile de lucru polarografice este creşterea tensiunii aplicate electrozilor.

Urmărind schema din fig. 37 se constată că creşterea curentului de electroliză este posibilă, atunci cînd contactul de frecare de la capătul anodic al tamburului potenţiometric se întrerupe. Intr-adevăr, în acest caz, la electrozii celulei electrolitice se aplică întreaga tensiune a acumulatorului.

Dacă deci, între cele două armături ale contactului anodic se acumulează praf metalic sau de oxizi şi acesta provoacă o imperfecţiune a atingerii lor, are loc o creştere a tensiunii aplicate, însoţită implicit de creşterea curentului de electroliză, pînă cînd contactul se restabileşte, ceea ce provoacă apariţia dinţilor îndreptaţi în sus, pe curba curent-tensiune.

Atunci cînd aceştia se repetă cu regularitate în intervalele dintre două abscise, aceasta înseamnă că cel puţin pe una din armăturile contactului, s-au fixat impurităţi mecanice.

In alte cazuri, dinţii îndreptaţi în sus apar datorită apropierii prea mari dintre electrodul picător şi cel nepolarizabil. Astfel, dacă distanţa dintre aceştia este mai mică decît dublul diametrului maxim al unei picături, se poate întîmpla următorul fenomen: picăturile de mercur căzute nu se înglobează, sau se înglobează greu, în stratul de mercur care formează celălalt electrod. Dacă o astfel de picătură nu se deplasează din locul unde a căzut, picătura următoare o va atinge, făcînd un scurtcircuit trecător, care produce creşterea curentului.

Scanned with OKEN Scanner

In funcţie de sensibilitatea galvanometrului, aceşti dinţi pot avea mărimi foarte diferite, ajungînd uneori chiar să depăşească limita superioară a polarogramei.

In cazul cînd unele picături se deplasează totuşi pe suprafaţa electrodului nepolarizat, şi aceasta se întîmplă foarte frecvent, curba prezintă dinţi de diferite mărimi.

In sfîrşit, o altă cauză posibilă, mai rar întîlnită, a dinţilor îndreptaţi în sus, poate fi un contact slab în circuitul de alimentare sau electroliză, care face ca tensiunea aplicată electrozilor să fie mai mică decît normal. Din cauza trepidaţiilor, contactul poate deveni pentru scurt timp mai bun, mărind astfel tensiunea aplicată.

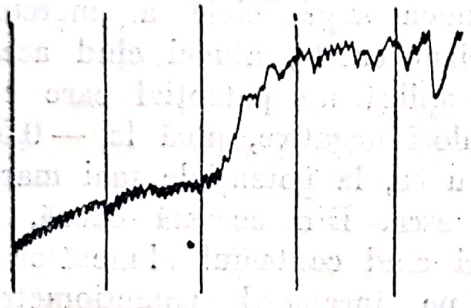


Fig. 83. Dinţi îndreptaţi în jos

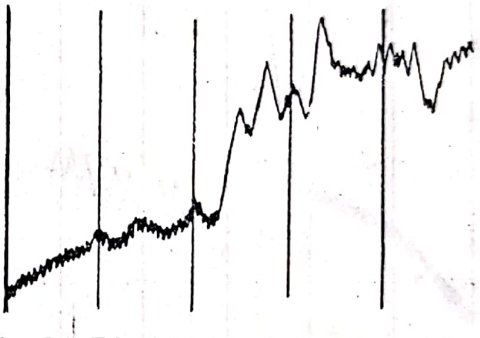


Fig. 84. Dinţi îndreptaţi în sus şi în jos

In acest caz însă dinţii apar numai în apropierea începutului treptelor şi pe porţiunea ascendentă şi nu se găsesc niciodată pe platformele superioare, iar treptele se deplasează mai mult sau mai puţin către potenţiale mai negative (dacă electrodul picător este polarizat catodic).

2. *Dinţi îndreptaţi în jos* (fig. 83). Dinţii îndreptaţi în jos indică o micşorare bruscă şi de scurtă durată a curentului de electroliză, produsă de o întrerupere temporară a unui circuit (de alimentare sau de electroliză) ori de mărirea temporară a rezistenţei lui, care are ca rezultat efectiv micşorarea tensiunii aplicate la electrozi.

Defectul acesta se datoreşte imperfecţiunii unui contact electric, însă localizarea lui necesită mai multe încercări, deoarece defectarea oricăruia din contacte poate produce acest efect (excepţie făcînd numai cel de la capătul anodic al potenţiometrului).

Pentru localizare este suficient, de obicei, să se verifice dacă piuliţele sînt bine strînse, dacă sîrma potenţiometrului este curată şi dacă în şaua contactului alunecător nu s-au adunat scame, praf etc. Dacă după aceasta defectul nu s-a găsit, se procedează la depanare aşa cum se arată la normele ce vor fi expuse la sfîrşit.

3. *Dinţi îndreptaţi şi în sus şi în jos* (fig. 84). Aceştia sînt produşi de apariţia alternativă a defectelor descrise la punctele 1 şi 2.

4. *Căderi de curent de durată mai lungă.* Acestea se datoresc măririi rezistenţei circuitului de electroliză sau alimentare; se produc

de obicei la contactele semifixe, care nu sînt bine strînse şi apar sau dispar la atingerea conductelor electrice de legătură.

Un caz particular al acestui defect se întîlneşte atunci cînd căderea curentului are loc în jurul potenţialului —0,56 V, pe care îl are electrodul picător. (Se specifică că acest potenţial se exprimă faţă de potenţialul electrodului cu calomel normal, aşa încît, faţă de abscisa zero, el poate varia aproximativ de la —0,26 V la —0,86 V).

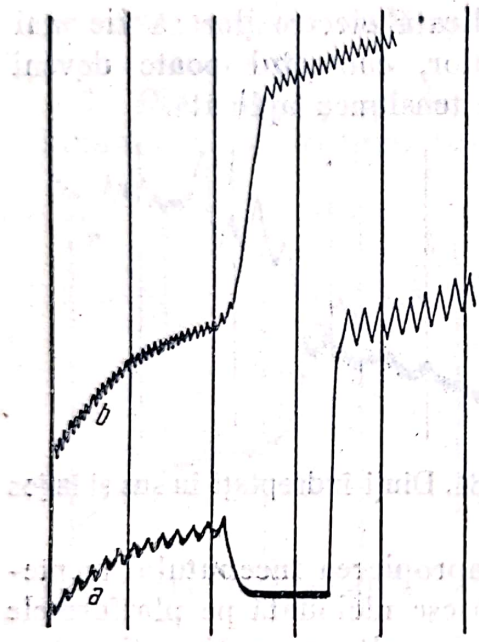


Fig. 85. Căderi de curent de durată mai lungă (*a*) şi aspectul normal (*b*)

Explicaţia constă în aceea că, faţă de caracteristicile capilarei, timpul de picurare este prea lung, adică are aproape valoarea maximă. Se ştie că tensiunea superficială a mercurului polarizat creşte, atunci cînd acestuia i se aplică un potenţial care creşte în valori negative, pînă la —0,56 V, pentru ca, la potenţiale mai mari, să descrească. Din această cauză, dacă atunci cînd contactul alunecător este pus pe începutul potenţiometrului, presiunea mercurului în electrod este cu foarte puţin mai mare decît aceea necesară pentru învingerea tensiunii superficiale, la creşterea potenţialului negativ va creşte şi tensiunea superficială, care va învinge presiunea mercurului, oprind picurarea; aceasta va reîncepe abia atunci cînd, datorită creşterii peste —0,56 V a potenţialului, tensiunea superficială nu mai poate învinge presiunea mercurului (v. fig. 85).

In acest ultim caz, depanarea constă în micşorarea timpului de picurare. Dacă acesta este deja prea mic pentru necesităţile polarografiei (ceea ce se întîmplă numai la capilarele trase) capilara trebuie schimbată.

5. *Neregularităţi caracterizate prin inconstanţa frecvenţei şi înălţimii oscilaţiilor.* Frecvenţa oscilaţiilor curbelor polarografice este determinată de picurarea mercurului din tubul capilar. Cum aceasta trebuie să fie extrem de regulată, orice neregularitate a frecvenţei, însoţită normal de inegalitatea amplitudinii oscilaţiilor, se datoreşte unei picurări neregulate.

După cum se vede din fig. 86, aceste neregularităţi apar în special la potenţiale electrodice mari.

Explicaţia fenomenului constă în aceea că, în timpul păstrării sau manipulării, apa sau soluţia au pătruns în lumenul capilarei, deoarece

a fost micşorată prea mult înălţimea coloanei de mercur din electrod (de exemplu, atunci cînd electrodul se păstrează cu vîrful capilarei în apă distilată şi s-a trecut la înlocuirea vasului cu apă prin vasul cu soluţia de analizat, fără a se ridica rezervorul cu mercur).

Apa sau soluţia pătrunsă nu mai poate fi scoasă total din capilară şi, rămînînd acolo, modifică neregulat tensiunea superficială a pică-

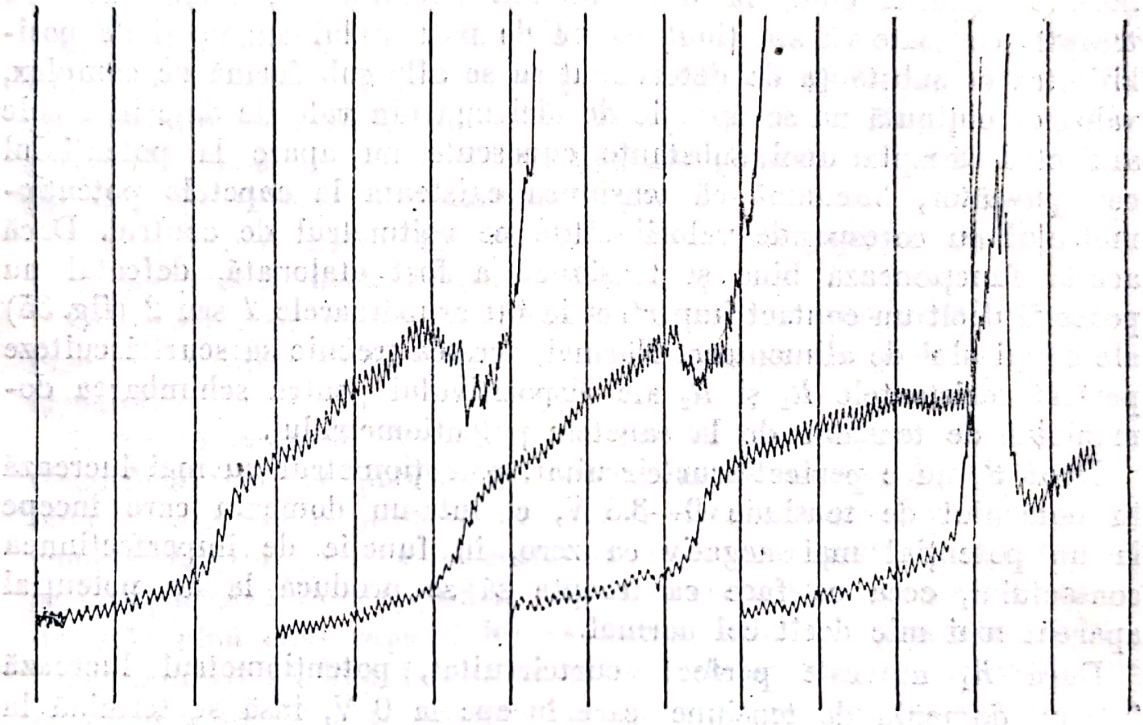


Fig. 86. Neregularităţi caracterizate prin inconstanţa frecvenţei şi înălţimii oscilaţiilor

turii care se formează, făcînd-o să se desprindă uneori mai repede şi alte ori mai încet decît s-ar fi desprins în mod normal.

După cum se vede din aceeaşi figură, deşi efectele la tensiuni mai mici sînt şi ele mai mici, sînt totuşi suficiente pentru a produce neregularităţi care să ducă la eronarea măsurărilor.

Uneori aceleaşi efecte apar în urma fixării unor bule de gaz sau a unor particule de corp solid pe capătul capilarei din soluţie, foarte aproape de lumen. In acest caz, cînd picătura care îşi măreşte volumul atinge corpul străin se desprinde şi cade, chiar dacă ea nu a ajuns la dezvoltarea maximă. Din cauza mişcărilor soluţiei, bula de gaz sau corpul străin se deplasează cîte puţin şi de aci neregularitatea picurării.

Rezolvarea defectului în acest ultim caz este simplă şi constă în ştergerea atentă a capătului capilarei cu degetul umed. (Nu se recomandă hîrtia de filtru, vata, tifonul etc. deoarece acestea pot lăsa la rîndul lor corpi străini pe capilară).

Dacă defectul se datorește pătrunderii apei în capilară, aceasta trebuie schimbată. Capilarele baghetă, care au lumenul ceva mai larg, pot fi spălate cu acid azotic, cu ajutorul unei pompe de vid, apoi cu multă apă distilată, și uscate; capilarele trase în flacără nu se pretează acestui tratament.

6. *Treptele apar la un potențial mai mare sau mai mic decît cel normal.* Atunci cînd, la determinarea potențialului jumătăților de treaptă, cu toate că s-a ținut seamă de potențialul anodic și de posibilitatea ca substanța de determinat să se afle sub formă de complex, valoarea obținută nu se apropie de nici una din valorile date în tabele sau cînd treapta unei substanțe cunoscute nu apare la potențialul corespunzător, înseamnă că tensiunea existentă la capetele potențiometrului nu corespunde valorii citite pe voltmetrul de control. Dacă acesta funcționează bine și tensiunea a fost etalonată, defectul nu poate fi decît un contact imperfect la întrerupătoarele *1* sau *2* (fig. 35) ale circuitului de alimentare. Normal, acestea trebuie să scurtcircuiteze perfect rezistențele R_1 și R_2 ale dispozitivului pentru schimbarea domeniului de tensiune de la capetele potențiometrului.

Dacă R_1 nu e perfect scurtcircuitat, potențiometrul nu mai lucrează în domeniul de tensiune 0—3,8 V, ci într-un domeniu care începe la un potențial mai negativ ca zero, în funcție de imperfecțiunea contactului, ceea ce face ca treapta să se producă la un potențial aparent mai mic decît cel normal.

Dacă R_2 nu este perfect scurtcircuitat, potențiometrul lucrează într-un domeniu de tensiune care începe la 0 V, însă se termină la un potențial mai mic decît — 3,8 V, ceea ce face ca treapta să se producă la un potențial aparent mai mare decît cel normal.

Atunci cînd defectul constă în proasta scurtcircuitare a rezistenței R_1, se observă că, la etalonarea tensiunii la capetele potențiometrului, cu ajutorul pilei Weston, după obținerea compensării, pe voltmetru se citește o tensiune mai mică decît 3,8 V, care poate ajunge chiar pînă la 3 V.

De asemenea, tot la etalonarea tensiunii, atunci cînd rezistența R_2 nu este bine scurtcircuitată, se întîmplă de multe ori să nu se obțină compensarea oricît s-ar manevra reostatul de reglare *13* (fig. 26) ca și cum acumulatorul ar fi descărcat.

Rezolvarea acestor defecte constă în curățirea armăturilor metalice și a lamelor de contact ale comutatorului *12* (fig. 26).

7. *Pe polarogramă (sau prin supraveghere directă) se observă uneori că semnul luminos se deplasează cu totul neregulat și nu oscilează în ritmul picurării.* Cauza nu este decît mecanică, și constă în dereglarea orizontalității galvanometrului. In acest caz bobina acestuia din urmă nu mai oscilează liber, suspendată de fir, ci mai are cel

puţin un punct de atingere cu magnetul sau fierul moale dintre polii lui.

Acest defect se remediază prin reglarea orizontalităţii galvanometrului.

§ 31. Norme de de depanare raţională

In cele expuse anterior, s-a căutat să se dea, pe lîngă explicarea celor mai obişnuite defecte ale polarografului şi exemple de modul cum trebuie condusă acţiunea de localizare a lor. Dar dacă pentru contactul anodic, localizarea este precisă, pentru alte puncte unde se pot produce defecte, ea este mai vagă.

Pentru aceste cazuri, trebuie să se facă încercări care, prin eliminare, vor indica precis defectul.

La apariţia pe curba polarografică a unei neregularităţi mai confuze sau a cărei interpretare nu e precisă, se va proceda în modul următor.

1. Se va controla dacă la baza tubului de contact al vasului de electroliză firul de platină nu este izolat de mercurul din tub de o bulă de aer sau o picătură de apă şi dacă mercurul anodic acoperă complet capătul interior al aceluiaşi fir. In caz pozitiv, apa sau aerul se îndepărtează introducînd în tub o sîrmă subţire şi elastică (un fir de liţă) pînă cînd capătul lui va atinge bula sau picătura. Aplecînd vasul potrivit şi dînd firului o mişcare de du-te-vino, aerul sau apa se va urca pe lîngă el, ieşind afară. Pentru ultimul caz se va adăuga mercur în vas, pînă cînd firul de platină va fi complet acoperit.

2. Se controlează capetele conductorilor anodic şi catodic dacă sînt bine introduse în mercurul tubului de contact al vasului de electroliză, respectiv în rezervorul cu mercur sau dacă nu cumva sînt gresate şi se verifică fixarea papucilor conductorilor la borne.

3. După îndepărtarea conductorilor respectivi, se leagă între bornele anod şi catod ale polarografului, rezistenţa de încercare şi se controlează astfel contactele, prin înregistrarea unei polarograme de control.

Dacă polarograma obţinută este satisfăcătoare, defectul este la dispozitivul de electroliză. Se revăd încă o dată contactele acestuia. Dacă toate sînt bune, capilara este defectă. Se şterge cu vîrful degetului capătul de picurare al ei, pentru a îndepărta eventualele impurităţi, care ar putea face picurarea mercurului neregulată şi în cazul cînd la repetarea curbei apar din nou neregularităţi, se înlocuieşte capilara.

4. Dacă polarograma de control de la punctul 3 arată o imperfecţiune a contactelor, se face mai întîi controlul strîngerii piuliţelor de la borne şi se curăţă papucii de la bornele acumulatorului, urmă-

Scanned with OKEN Scanner

rind apoi vizual deplasarea semnului luminos de-a lungul fantei tamburului fotografic, cînd aparatul funcţionează cu rezistenţa de încercare legată între bornele anod şi catod, eventual înregistrînd o nouă polarogramă (acest control vizual se va face apoi după fiecare din încercările de la punctele următoare).

5. Dacă pe curbă sînt dinţi îndreptaţi şi în sus şi în jos, se desfac şi se curăţă contactele de frecare de la capetele potenţiometrului.

6. Se şterge cu tifon firul de rezistenţă al tamburului potenţiometric şi se curăţă şaua contactului alunecător.

7. Dacă după aceste încercări defectul nu a fost găsit se procedează la verificarea contactelor fixe şi a conductorilor, observînd dacă nu s-a desfăcut vreo lipitură, începînd cu cele de la papucii conductorilor şi terminînd cu contactele fixe de sub cadru.

CAPITOLUL IX

OPERAȚII AJUTĂTOARE ÎN POLAROGRAFIE

§ 32. Prelucrarea polarogramelor

Hîrtia fotografică întrebuințată în polarografie are o sensibilitate mare, apropiată de a negativelor și se prelucrează la lumină roșie-inactinică.

Camera în care se developează polarogramele trebuie să aibă ferestrele interioare vopsite în negru sau acoperite cu hîrtie neagră, iar marginile ușilor și ferestrelor bine etanșate pentru ca să nu pătrundă lumina. Pentru a se controla buna întunecare a camerei, se stinge lumina și se așteaptă aproximativ 10 min, ca ochii să se adapteze întunericului. După acest timp devin vizibile chiar cele mai slabe pătrunderi de lumină, care ar putea impresiona hîrtia fotosensibilă. Se înseamnă cu cretă locurile respective și apoi se astupă.

Un control mai riguros se poate face lăsînd o jumătate de oră pe masa de lucru, o bucată din hîrtia polarografică cu stratul sensibil în sus, și se acoperă o jumătate cu hîrtie neagră. Dacă după developare partea de hîrtie care a rămas neacoperită este mai înegrită decît cealaltă, întunecimea camerei nu este suficientă.

Camera de developare trebuie să aibă ușa prevăzută cu un sistem de închidere pe dinăuntru pentru ca în timpul lucrului să nu se deschidă pe neașteptate.

Sînt necesare numai instalațiile de apă și lumină și un mijloc de încălzire.

La aproximativ un metru deasupra mesei de lucru se va instala un bec care dă o lumină roșie inactinică. Dacă acesta nu se poate procura, se va întrebuința un bec obișnuit de 15 W sau 25 W acoperit cu hîrtie roșie. In acest caz se face un control expunînd la această lumină timp de o jumătate de oră o bucată de hîrtie fotosensibilă, așa cum s-a arătat la controlul întunecării. Dacă cele două jumătăți ale hîrtiei au nuanțe diferite după developare se mai adaugă o hîrtie roșie pe bec și se repetă verificarea.

Este bine ca întrerupătorul acestui bec să fie cît mai la îndemînă operatorului şi în nici un caz alături de întrerupătorul becului pentru lumina albă.

Mobilierul camerei este format din o masă mică aşezată lîngă chiuvetă, un scaun, un suport pentru aparatul de uscat şi o poliţă pentru flacoanele şi borcanele cu reactivi.

Ca ustensile sînt suficiente trei cuve de developare de preferat din material plastic şi diferit colorate, un flacon brun pentru revelator, un flacon incolor pentru fixator şi două pîlnii. Dacă cuvele sînt din sticlă sau din metal smălţuit, acestea trebuie însemnate diferit şi în aşa fel, încît să se poată recunoaşte uşor, chiar la lumina roşie, deoarece se recomandă ca totdeauna să se pună în aceeaşi cuvă, aceeaşi soluţie.

Cuvele vor fi aşezate pe masă în felul următor: pe marginea opusă chiuvetei, cea pentru revelator, la mijloc cea pentru apa de spălare, iar către chiuvetă cea pentru fixator.

Pentru revelator şi fixator pot fi folosite orice reţete, criteriile de alegere fiind uşurinţa cu care pot fi procurate substanţele necesare, preţul lor şi rapiditatea cu care lucrează. In anexă se dau cîteva reţete şi modul de folosire a lor.

Soluţia de revelator este puţin stabilă în timp şi de aceea se recomandă să nu se pregătească decît cîte 100—200 ml o dată, adică atît cît să acopere fundul cuvei cu un strat de 4—5 mm grosime. Ea se păstrează într-un flacon brun cu dop de sticlă, care trebuie să fie totdeauna plin.

Pentru developare se toarnă revelatorul, apa şi fixatorul în cuvele respective, se aprinde lumina roşie, stingînd-o pe cea albă şi se introduce hîrtia impresionată în revelator, cu faţa sensibilă în jos, în aşa fel încît întreaga suprafaţă să fie acoperită cu lichid cît mai repede posibil. Se agită mereu cuva pentru ca soluţia să se împrospăteze continuu în jurul hîrtiei.

In principiu, hîrtia se scoate din revelator în momentul cînd curba şi abscisele au apărut suficient de negre.

Se trece hîrtia developată în cuva cu apă, în care se spală de revelatorul rămas pe ea, apoi se introduce în cuva cu fixator. După 1—2 min se poate aprinde lumina albă.

Fixarea durează 20—30 min după care hîrtia este adusă pentru spălare în chiuvetă, amenajată în aşa fel încît să aibă alimentare şi scurgere continuă. (La chiuvetele care au în partea superioară orificii de preaplin, se astupă orificiul de scurgere. La celelalte, orificiul de scurgere se astupă cu un dop de cauciuc prin care străbate un tub de preaplin din sticlă, cu diametrul aproximativ 10 mm. Debitul apei de împrospătare, care curge din robinet, se reglează

Scanned with OKEN Scanner

în așa fel încît să nu depășească debitul scurgerii). După 30 min de spălare, polarograma se poate usca.

Polarogramele se pot usca prin mai multe metode.

1. Cea mai simplă metodă constă în întinderea polarogramei ude, cu stratul de gelatină în sus, pe o suprafață netedă, preferabil de sticlă. După uscare, polarograma obținută este mată, se răsucește către fața cu gelatină și prezintă o suprafață neregulată cu convexități și concavități. Polarogramele astfel uscate dau la interpretare cele mai mari erori, din cauza deformărilor neregulate pe care le-au suferit.

Pentru ca polarogramele să fie bine lucrate, se îndepărtează excesul de apă cu hîrtie de filtru, se ung marginile pe dos cu pastă de lipit și se lipesc întinse pe o placă de lemn. După uscare se decupează cu lama porțiunea mijlocie.

2. Suprafața unui geam de calitate bună se spală foarte bine cu soluție de săpun alcalinizată, apoi cu multă apă distilată și se scurge, rezemîndu-l în poziție verticală sau puțin aplecat către fața spălată. Polarograma udă se așază cu stratul gelatinos pe fața curățită a geamului și se întinde cu mîna, apoi cu un val, făcut dintr-o vergea de sticlă mai groasă, îmbrăcată în tub de cauciuc.

Se îndepărtează excesul de apă cu hîrtie de filtru și se lasă să se usuce. După uscare, polarograma se desprinde singură și are o suprafață lucioasă și netedă.

Dacă hîrtia fotografică rămîne lipită pe geam, înseamnă că acesta nu a fost suficient de curat. Pentru desprindere trebuie udată din nou, deoarece desprinderea uscată distruge hîrtia.

3. Pentru uscarea și lustruirea rapidă, se pot întrebuința aparate speciale. Ele se compun dintr-o placă de oțel lustruit și cromat, pe care se întind polarogramele. Placa aceasta se așază apoi pe un încălzitor electric, acoperindu-se cu o pînză bine întinsă.

Operația durează aproximativ 15 min și dă polarograme perfect netede și lustruite.

După terminarea operațiilor de revelare și fixare, soluțiile respective se pun din nou în flacoanele lor, întrebuințînd pentru fiecare cîte o pîlnie aparte, iar cuvele se spală bine cu apă, se șterg și se așază la locul lor cu fundul în sus, spre a fi ferite de praf.

Dacă s-a consumat o parte din revelator se umple flaconul cu cantitatea necesară de apă distilată, în care s-a dizolvat în prealabil un cristal de sulfit de sodiu, sau se umple cu bile de sticlă sau pietricele bine spălate.

Relevatorul durează, în condiții bune de întrebuințare și păstrare, aproximativ o săptămînă. Dacă devine brun închis nu se mai întrebuințează.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd se schimbă revelatorul flaconul trebuie spălat cu apă acidulată cu HCl, cu multă apă de robinet şi apoi cu apă distilată. Tot cu apă acidulată se pot spăla mîinile şi obiectele pătate de revelator.

Fixatorul cînd are o culoare galbenă închisă nu se mai întrebuinţează.

§ 33. Păstrarea, manipularea şi purificarea mercurului

Mercurul întrebuinţat în polarografie trebuie să fie foarte pur. El se păstrează în flacoane obişnuite sau de porţelan, îmbrăcate în pînză cauciucată, astupate cu dopuri de plută şi ferite de temperaturi excesive şi umezeală.

De obicei, suprafaţa mercurului se acoperă în scurt timp cu un strat de oxizi cenuşiu-mat, care apoi devine brun. Pentru ca aceşti oxizi să nu ajungă în vasul de electroliză, unde după dizolvare să impurifice soluţia de analizat, ca şi pentru uşurinţa manipulării, este practic ca flaconul din care se consumă mercur să fie astupat cu un dop de plută, străbătut de un tub efilat. Prin răsturnare, oxidul, care este mai puţin dens, se ridică spre fundul sticlei, iar prin tubul efilat se scurge mercur pur.

Fig. 87. Pipetă pentru culegerea mercurului

Deoarece vaporii de mercur sînt toxici, trebuie luate toate precauţiile ca acesta să nu se risipească pe masa de lucru, sau să intre prin crăpăturile duşumelei. Pentru aceasta, întreg dispozitivul de electroliză se aşază într-un cristalizor mare, sau o cuvă de developare, în care să se adune tot mercurul ce cade în timpul diferitelor operaţii. In acelaşi scop, cînd se toarnă mercur în vasele de electroliză, acestea trebuie aşezate în cristalizor. Mercurul adunat în cristalizor se pune în fiecare zi într-un vas pentru păstrarea mercurului impur.

Mercurul care totuşi s-a risipit se adună cu ajutorul pipetei din fig. 87. După ce s-a tras prin sugere mercurul în pipetă, aceasta se goleşte prin partea superioară.

Mercurul întrebuinţat ca electrod nepolarizabil se adună într-un flacon sau într-un borcan, împreună cu soluţia analizată. In felul acesta, suprafaţa lui fiind continuu sub apă, evaporarea este împiedicată.

Mercurul se poate purifica astfel:

1. se separă mercurul impur de soluţia apoasă, cu ajutorul unei pîlnii de separare şi se filtrează printr-un filtru găurit cu acul;

2. se aduce apoi într-un rezervor, din care se scurge sub formă de picături foarte fine, printr-un tub efilat, într-o soluţie care conţine 5% nitrat mercuros şi 10% acid azotic în apă distilată.

Pentru funcţionare continuă se poate întrebuinţa dispozitivul din fig. 88. Dispozitivul se montează pe un stativ şi se introduce în biureta *1* mercur curat, pînă la o înălţime de 2—3 cm.

Se ridică apoi cu 5 cm tubul 2 şi se umple biureta cu soluţie de spălare, apoi se montează rezervorul *3* aşa încît capătul efilat să nu atingă lichidul, se umple cu mercur şi, după începerea picurării, se coboară rezervorul pînă cînd vîrful tubului efilat intră în soluţie. Se reglează apoi înălţimea tubului 2 aşa ca înălţimea mercurului din biuretă să fie de aproximativ 10 mm, iar excesul să se scurgă în vasul *4*, apoi se adaugă soluţie de spălare, dacă mai este nevoie, pînă cînd vîrful tubului efilat intră din nou în ea.

Se subliniază că extremitatea tubului 2 prin care se scurge mercurul purificat nu trebuie să fie efilată, pentru că, în acest caz, mercurul se scurge prin sifonare.

De asemenea, tubul de cauciuc *5*, prin care acesta este legat de biuretă, nu poate fi eliminat sudîndu-l direct la extremitatea biuretei, deoarece el serveşte la reglarea funcţionării aparatului.

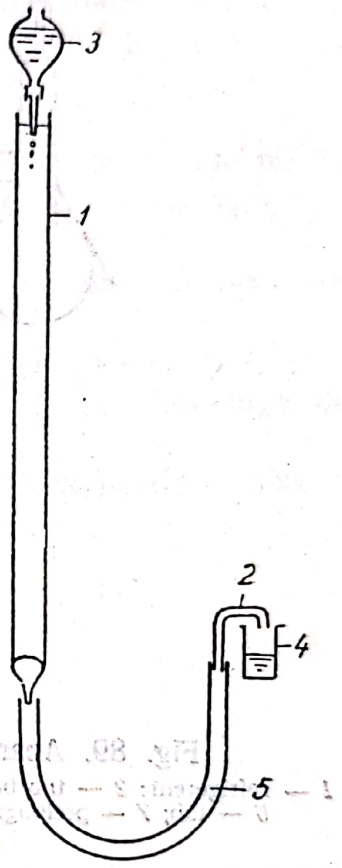


Fig. 88. Dispozitiv pentru spălarea continuă a mercurului: *1* — biuretă; *2* — tub; *3* — rezervor; *4* — vas; *5* — tub de cauciuc

In funcţie de fineţea picăturilor, se fac una sau mai multe spălări. In cazul cînd se fac mai multe spălări este mai practic să se întrebuinţeze mai multe dispozitive aşezate suprapus; mercurul trecînd automat dintr-unul într-altul.

Purificarea chimică se termină printr-o spălare în apă distilată, care se face cu ajutorul unui aparat identic, urmată de filtrare, care are aci în special rostul de a absorbi urmele de apă adsorbite pe mercur, adică de a-l usca.

Mercurul purificat astfel trebuie să fie perfect lucios, şi picăturile scurse pe masă să fie circulare, fără a lăsa cozi. El poate fi întrebuinţat numai pentru electrodul nepolarizabil.

Pentru electrodul picător, mercurul trebuie distilat o dată sau de două ori în vid.

Scanned with OKEN Scanner

In fig. 89 este dat un aparat de distilare în vid, propus de autor, cu care s-au obţinut rezultate foarte bune. Aparatul se poate construi dintr-un balon Claisen de 250 ml sau 500 ml capacitate.

Cu un astfel de aparat (capacitatea 250 ml) autorul a obţinut 800—900 g mercur distilat pe oră, la un vid de 10 mm col. mercur.

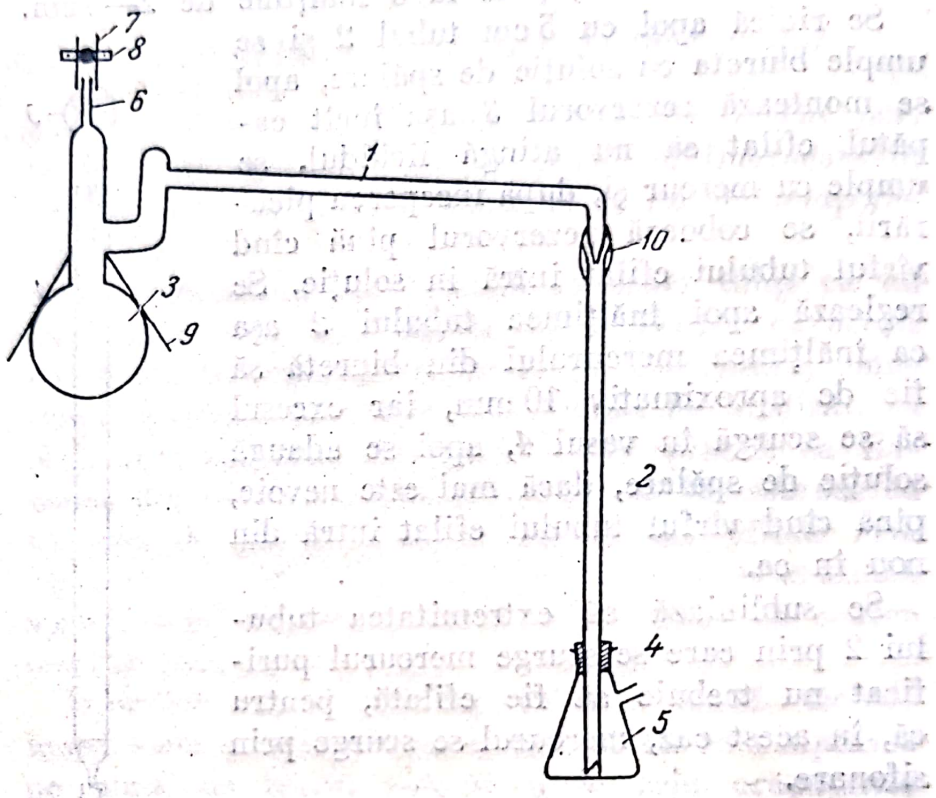


Fig. 89. Aparat pentru distilarea mercurului în vid:
1 — refrigerent; *2* — tub barometric; *3* — balon claisere; *4* — dop de cauciuc; *5* — vas; *6* — tub; *7* — prelungire de cauciuc; *8* — clemă; *9* — piese din tablă de oţel

Modul de întrebuinţare este următorul.

Se aşază balonul aparatului pe un trepied, într-o baie de aer. La capătul refrigerentului *1* se aşază vertical, prin intermediul unui tub de cauciuc, tubul barometric *2* al cărui capăt inferior, tăiat puţin oblic, pătrunde pînă la fundul vasului *5* prin dopul de cauciuc *4*.

In vasul *5* trebuie să se găsească la început o cantitate suficientă de mercur pur, pentru ca, după umplerea tubului barometric, capătul inferior al acestuia să rămînă totuşi complet în mercur.

In balonul Claisen *3* al aparatului se introduc prin tubul *6* — prevăzut cu prelungirea de cauciuc *7* — 3 000 g mercur (pentru capacitatea de 250 ml). Apoi se întrerupe comunicaţia cu atmosfera, prin strîngerea clemei cu şurub *8*.

Balonul se acoperă cu piesele *9*, confecţionate din tablă de oţel, care, formînd împreună un trunchi de con, menţin în jurul lui o atmosferă suficient de caldă.

Se face vid în aparat, cu ajutorul unei pompe rotative cu ulei sau orice altă pompă care produce un vid de cel puţin 50 mm col. mercur şi se aprinde becul de gaz, făcîndu-l să ardă la început cu flacără mică, care se măreşte treptat în următoarele 5 min.

Deoarece prin încălzire, aerul care mai rămîne în aparat se dilată şi îşi măreşte presiunea, este bine ca pompa de vid să fie în funcţiune pînă la începerea distilării.

Cînd distilarea a început, se lasă aerul să pătrundă încet în vasul *5*. Ca urmare, mercurul se va ridica în tubul *2*, pînă la un nivel care corespunde vidului din aparat, pe care îl va menţine constant în tot timpul distilării.

In timpul funcţionării, flacăra becului se va regla în aşa fel încît zona de condensare a mercurului în refrigerent să nu depăşească 3/4 din lungimea lui.

Distilarea se întrerupe în momentul cînd în vasul *5* s-au strîns 2 000 g mercur.

In cazul cînd la începutul distilării nu există mercur pur, pentru a-l pune în vasul *5*, funcţionarea pompei de vid se întrerupe după ce a distilat o cantitate suficientă de mercur.

După cum se vede, cu ajutorul tubului barometric, vidul este menţinut automat şi constant.

Cîteva reţete de revelator şi fixator pentru prelucrarea polarogramelor

Revelatori

1. La 1 l apă distilată se adaugă 50 g Na_2SO_3, apoi 2,5 g hidrochinonă, 5 g metol şi 20 g K_2CO_3.

2. La 1 l apă distilată se adaugă 200 g Na_2SO_3, 50 g hidrochinonă şi 400 g K_2CO_3.

Inainte de întrebuinţare se amestecă 1 volum din această soluţie cu 4—6 volume apă distilată.

3. Se fac două soluţii:

a) Se dizolvă 30 g Na_2SO_3 cristalizat în 100 g apă, se adaugă cîteva picături H_2SO_4 diluat pînă la reacţie slab acidă (5—10 picături) şi apoi se dizolvă 10 g pirogalol.

b) In 1 000 g apă distilată se dizolvă 40 g Na_2CO_3 cristalizat, apoi 50 g Na_2SO_3.

Pentru întrebuinţare se amestecă 12 volume din soluţia **a** cu 100 volume din soluţia **b**.

4. In 100 g apă se dizolvă 15 g Na_2SO_3 cristalizat, 5 g glicină şi 25 g K_2CO_3.

Pentru întrebuinţare se diluează 1 volum din soluţia de mai sus cu 3—4 volume apă distilată.

5. Se fac două soluţii:

a) In 900 g apă distilată caldă se dizolvă 100 g Na_2SO_3 cristalizat, 5 g acid citric, 4 g KBr şi 15 g hidrochinonă.

b) In 900 g apă distilată se dizolvă 550 g Na_2CO_3 cristalizat.

Pentru întrebuinţare se amestecă în părţi egale soluţie **a**, cu soluţie **b** şi apă distilată.

Fixatori

1. Apă	1 000 g
Tiosulfat de sodiu	250 g
2. Apă	1 000 g
Tiosulfat de sodiu	200 g
Sulfit de sodiu	15 g
3. Apă	1 000 g
Tiosulfat de sodiu	250 g
Bisulfit de sodiu	30 g
4. Apă	1 000 g
Sulfit de sodiu cristalizat	50 g
Acid sulfuric concentrat	11 g
Tiosulfat de sodiu	200 g

(Acidul sulfuric se dizolvă în 200 g apă şi sulfitul în 800 g apă. Se adaugă apoi puţin cîte puţin şi agitînd continuu soluţia de acid sulfuric în cea de sulfit şi după aceea se adaugă tiosulfatul).

Scanned with OKEN Scanner

Corectarea înălțimilor treptelor în funcție de diferența dintre temperaturile soluțiilor

0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
10	10,16	10,33	10,50	10,67	10,84	11,02	11,20	11,38	11,57	11,75
11	11,18	11,36	11,55	11,73	11,93	12,12	12,32	12,52	12,72	12,93
12	12,20	12,39	12,60	12,80	13,01	13,22	13,44	13,66	13,88	14,11
13	13,21	13,43	13,65	13,87	14,09	14,32	14,56	14,80	15,04	15,28
14	14,23	14,46	14,70	14,94	15,18	15,43	15,68	15,93	16,19	16,46
15	15,24	15,49	15,75	16,00	16,26	16,53	16,80	17,07	17,35	17,63
16	16,26	16,53	16,80	17,07	17,35	17,63	17,92	18,21	18,51	18,81
17	17,28	17,56	17,84	18,14	18,43	18,73	19,04	19,35	19,66	19,98
18	18,29	18,59	18,89	19,20	19,52	19,83	20,16	20,49	20,82	21,16
19	19,31	19,62	19,94	20,27	20,60	20,94	21,28	21,62	21,98	22,33
20	20,33	20,66	20,99	21,34	21,68	22,04	22,40	22,76	23,13	23,51
21	21,34	21,69	22,04	22,40	22,77	23,14	23,52	23,90	24,29	24,69
22	22,36	22,72	23,09	23,47	23,85	24,24	24,64	25,04	25,45	25,86
23	23,37	23,76	24,14	24,54	24,94	25,34	25,76	26,18	26,60	27,04
24	24,39	24,79	25,19	25,60	26,02	26,45	26,88	27,31	27,76	28,21
25	25,41	25,82	26,24	26,67	27,11	27,55	28,00	28,45	28,92	29,39
26	26,42	26,85	27,29	27,74	28,19	28,65	29,12	29,59	30,07	30,56
27	27,44	27,89	28,34	28,80	29,27	29,75	30,24	30,73	31,23	31,74
28	28,46	28,92	29,39	29,87	30,36	30,85	31,36	31,87	32,39	32,91
29	29,47	29,95	30,44	30,94	31,44	31,95	32,47	33,00	33,54	34,09
30	30,49	30,99	31,49	32,00	32,53	33,06	33,60	34,14	34,70	35,26
31	31,51	32,02	32,54	33,07	33,61	34,16	34,71	35,28	35,86	36,44
32	32,52	33,05	33,59	34,14	34,69	35,26	35,83	36,42	37,01	37,62
33	33,54	34,08	34,64	35,20	35,78	36,36	36,95	37,56	38,17	38,79
34	34,55	35,12	35,69	36,27	36,86	37,46	38,07	38,70	39,33	39,97
35	35,57	36,15	36,74	37,34	37,95	38,57	39,19	39,83	40,48	41,14
36	36,59	37,18	37,79	38,41	39,03	39,67	40,31	40,97	41,64	42,32
37	37,60	38,22	38,84	39,47	40,12	40,77	41,43	42,11	42,80	43,49
38	38,62	39,25	39,89	40,54	41,20	41,87	42,55	43,25	43,95	44,67
39	39,64	40,28	40,94	41,61	42,28	42,97	43,67	44,39	45,11	45,85
40	40,65	41,31	41,99	42,67	43,37	44,08	44,79	45,52	46,27	47,02
41	41,67	42,35	43,04	43,74	44,45	45,18	45,91	46,66	47,42	48,20
42	42,68	43,38	41,09	44,81	45,54	46,28	47,03	47,80	48,59	49,36
43	43,70	44,41	45,14	45,87	46,62	47,38	48,15	48,94	49,79	50,55
44	44,72	45,45	46,19	46,94	47,71	48,48	49,27	50,08	50,89	51,72
45	45,73	46,48	47,24	48,01	48,79	49,58	50,39	51,21	52,05	52,90
46	46,75	47,51	48,29	49,07	49,87	50,69	51,51	52,35	53,81	54,07
47	47,77	48,55	49,34	50,14	50,96	51,79	52,63	53,49	54,36	55,25
48	48,78	49,58	50,39	51,21	52,04	52,89	53,75	54,63	55,52	56,42
49	49,80	50,61	51,44	52,27	53,13	53,99	54,87	55,77	56,67	58,60
50	50,81	51,64	52,49	53,34	54,21	55,09	55,99	56,90	57,83	58,77
51	51,83	52,68	53,54	54,41	55,29	56,20	57,11	58,04	58,99	59,95
52	52,85	53,71	54,58	55,47	56,38	57,30	58,23	59,18	60,15	61,13
53	53,86	54,74	55,63	56,54	57,46	58,40	59,35	60,32	61,30	62,30
54	54,88	55,78	56,68	57,61	58,55	59,50	60,47	61,46	62,46	63,48
55	55,89	56,81	57,73	58,67	59,63	60,60	61,59	62,59	63,61	64,65
56	56,90	57,84	58,78	59,74	60,72	61,71	62,71	63,73	64,77	65,83

Scanned with OKEN Scanner

0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
57	57,92	58,87	59,83	60,81	61,80	62,81	63,83	64,87	65,93	67,00
58	58,94	59,91	60,88	61,88	62,88	63,91	64,95	66,01	67,08	68,18
59	59,95	60,94	61,93	62,94	63,97	65,01	66,07	67,15	68,24	69,35
60	60,98	61,97	62,98	64,01	65,01	66,11	67,19	68,29	69,40	70,53
61	61,99	63,01	64,03	65,08	66,14	67,21	68,31	69,42	70,55	71,70
62	63,01	64,64	65,08	66,14	67,22	68,32	69,43	70,56	71,71	72,88
63	64,03	65,07	66,13	67,21	68,31	69,42	70,55	71,70	72,87	74,06
64	65,04	66,10	67,18	68,28	69,39	70,52	71,67	72,84	74,02	75,23
65	66,06	67,14	68,23	69,34	70,47	71,62	72,79	73,98	75,18	76,41
66	67,08	68,17	69,28	70,41	71,56	72,72	73,91	75,11	76,34	77,58
67	68,09	69,20	70,33	71,48	72,64	73,83	75,03	76,25	77,49	78,76
68	69,11	70,24	71,38	72,54	73,73	74,93	76,15	77,39	78,65	79,93
69	70,12	71,27	72,43	73,61	74,81	76,03	77,27	78,53	79,81	81,11
70	71,14	72,30	73,48	74,68	75,89	77,13	78,39	79,67	80,96	82,28
71	72,16	73,33	74,53	75,74	76,98	78,23	79,51	80,80	82,12	83,46
72	73,17	74,37	75,58	76,81	78,06	79,34	80,63	81,94	83,28	84,64
73	74,19	75,40	76,63	77,88	79,15	80,44	81,75	83,08	84,43	85,81
74	75,21	76,43	77,68	78,94	80,23	81,54	82,87	84,22	85,59	86,99
75	76,22	77,47	78,73	80,01	81,32	82,64	83,99	85,36	86,75	88,16
76	77,24	78,50	79,78	81,08	82,40	83,74	85,11	86,49	87,90	89,34
77	78,26	79,53	80,83	82,15	83,48	84,84	86,23	87,63	89,06	90,51
78	79,27	80,56	81,88	83,21	84,57	85,95	87,35	88,77	90,22	91,69
79	80,29	81,60	82,93	84,28	85,65	87,05	88,47	89,91	91,37	92,86
80	81,30	82,63	83,98	85,35	86,74	88,15	89,59	91,05	92,53	94,04
81	82,32	83,66	85,03	86,41	87,82	89,25	90,71	92,19	93,69	95,21
82	83,34	84,70	86,08	87,48	88,91	90,35	91,83	93,32	94,84	96,39
83	84,35	85,73	87,13	88,55	89,99	91,46	92,95	94,46	96,00	97,57
84	85,37	86,76	88,18	89,61	91,07	92,56	94,07	95,60	97,16	98,74
85	86,39	87,79	89,23	90,68	92,16	93,66	95,19	96,74	98,31	99,92
86	87,40	88,83	90,28	91,75	93,24	94,76	96,31	97,88	99,47	101,10
87	88,42	89,86	91,32	92,81	94,33	95,86	97,43	99,00	100,63	102,27
88	89,43	90,89	92,37	93,88	95,41	96,97	98,55	100,15	101,78	103,44
89	90,45	91,93	93,42	94,95	96,49	98,07	99,67	101,29	102,94	104,62
90	91,47	92,96	94,47	96,01	97,58	99,17	100,79	102,43	104,10	105,79
91	92,48	93,99	95,42	97,08	98,66	100,27	101,91	103,57	105,25	106,97
92	93,50	95,02	96,47	98,15	99,75	101,37	103,03	104,70	106,41	108,15
93	94,52	96,06	97,52	99,21	100,83	102,47	104,15	105,84	107,57	109,32
94	95,53	97,09	98,57	100,28	101,92	103,58	105,26	106,98	108,72	110,50
95	96,55	98,12	99,62	101,35	103,00	104,68	106,68	108,12	109,88	111,67

Datele din această tabelă au fost calculate, luînd, aşa cum a demonstrat Heyrovsky, coeficientul de temperatură egal cu 1,63% pentru fiecare grad Celsius, în limitele de variaţie normale ale temperaturii de cameră.

Folosirea tabelei

Cazul I. La înregistrarea treptei soluţiei de analizat, a cărei înălţime este 89 mm temperatura era de 21 °C, iar la înregistrarea treptei soluţiei etalon, temperatura era 25 °C. Dacă înălţimea treptei soluţiei etalon este

Scanned with OKEN Scanner

96 mm, să se determine ce înălțime ar avea treapta, dacă se lucra tot la temperatura de 21 °C. Pentru aceasta se caută în coloana 4° (diferența celor două temperaturi) valoarea cea mai apropiată de 96 mm. In cazul de față se găsește 96,01. Numărul care se găsește în coloana 0° pe același rînd orizontal — 90 în exemplul luat — este valoarea corectată a înălțimii treptei.

Cazul II. Se face calculul luînd ca bază înălțimea treptei soluției etalon la 25 °C.

In acest caz se caută în coloana 0° numărul 89,5 mm apoi se urmărește ce număr îi corespunde pe același rînd orizontal, în coloana însemnată cu diferența dintre cele două temperaturi. In exemplul de față se găsește în coloana 4° valoarea 94,95, care reprezintă înălțimea pe care ar avea-o aceeași treaptă, la temperatura de 25°.

Deoarece însă la măsurarea treptelor se rotunjesc valorile la 0,25 mm sau 0,5 mm, în exemplul de față valoarea căutată va fi 95 mm.

Cazul III. Se presupune că înălțimea primei trepte era 89,25 mm și se fac calculele pentru temperatura de 25 °C. Tabela este alcătuită însă numai pentru numere întregi, iar înălțimea treptei este exprimată printr-un număr zecimal.

In acest caz se determină mai întîi valoarea corespunzătoare pentru numărul întreg. Se socotește apoi partea zecimală a numărului ca un număr întreg și se află în același mod corespondentul, căruia i se adaugă 0 înainte, deoarece în realitate valoarea trebuie să fie subunitară. Se însumează cele două numere și apoi se face rotunjirea. In cazul de față se obține:

89	94,95	
0,25	0,266 7	
89,25	95,216 7	95,25 mm

Tabela este de asemenea alcătuită pentru diferența de temperatură care se exprimă prin numere întregi.

Dacă trebuie să se facă corecția pentru diferențe de temperatură care nu sînt numere întregi — ceea ce este cazul foarte rar — se poate folosi formula:

$$i_{t_2} = i_{t_1}(1+0{,}016\,3)^{(t_2-t_1)}$$

în care i_{t_2} este înălțimea treptei la temperatura t_2;

i_{t_1} — înălțimea treptei la temperatura t_1 $(t_2 > t_1)$.

Dacă trebuie să se determine i_{t_1} se scoate din relația de mai sus valoarea lui:

$$i_{t_1} = \frac{i_{t_2}}{(1+0{,}016\,3)^{(t_2-t_1)}}.$$

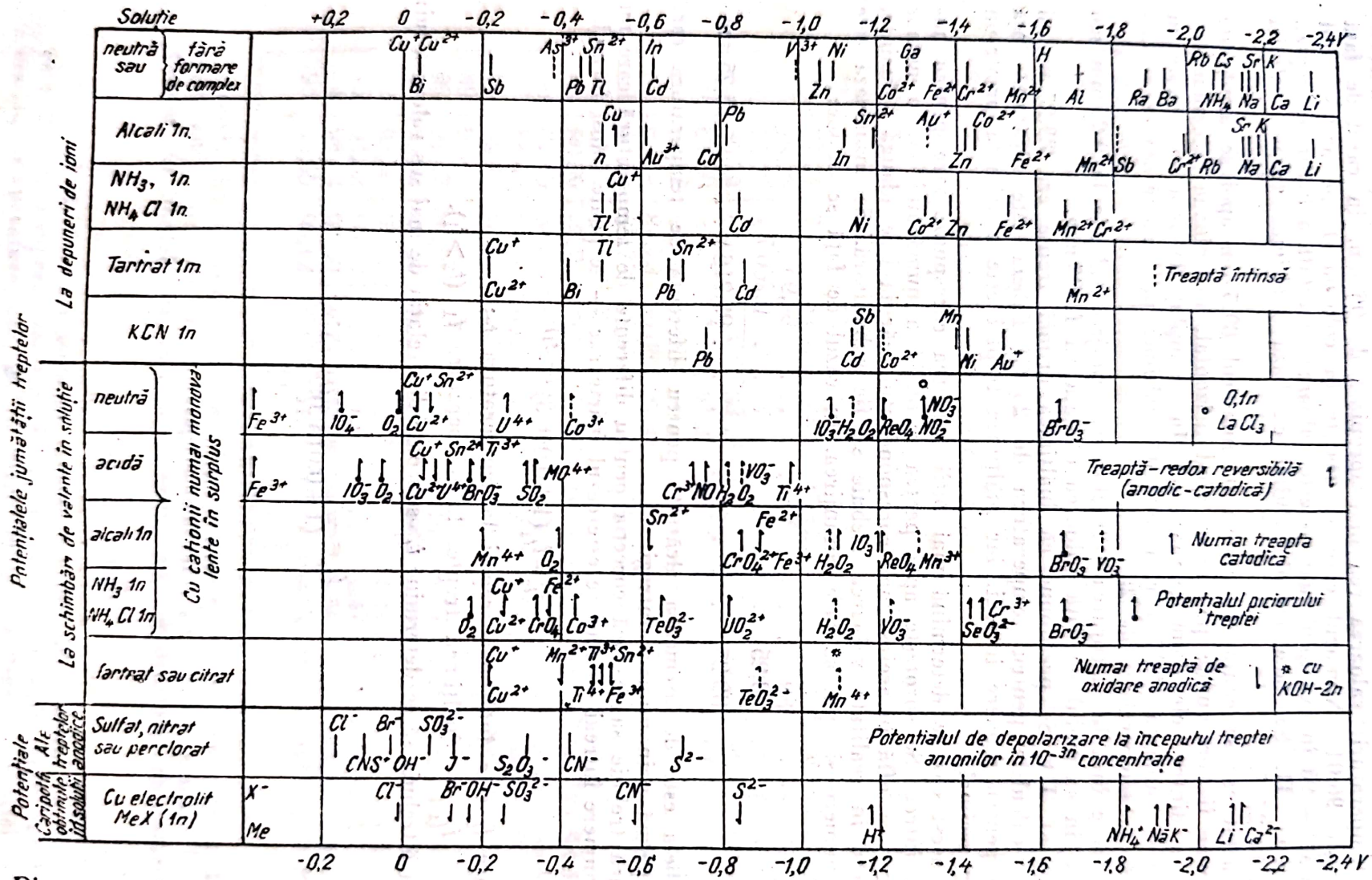


Diagrama potențialelor de depolarizare a substanțelor anorganice la electrodul de mercur picător. Potențialele sînt date în volți raportate la electrodul cu calomel normal la temperatura ambiantă

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Ministerul industriei chimice, Electrochimie și electrotermie, București Editura Tehnică, 1952.
2. *N. Bruja,* Studiu asupra întrebuințării liniei de zero în polarografie, Revista de chimie nr. 2/1953, p. 30.
3. *I. I. Frenkel,* Introducere în teoria metalelor (traducere din limba rusă), București, Editura Tehnică, 1953.
4. *I. P. Gohstein,* Difuziunea electroliților și metoda polarografică (traducere din limba rusă), JFH XXVI, 1952, nr. 3, p. 336—345, București, I.D.T.
5. *J. Heyrovsky,* Polarographie, Verlag Springer, Wien, 1941.
6. *J. Heyrovsky,* Practica polarografiei, București, I.D.T., 1952.
7. *H. Hohn,* Chemische Analysen mit dem Polarographen, Verlag Springer, Wien, 1937.
8. И. М. Колытоф и Дж. Лингейн, Полярография, Москва-Ленинград, 1948.
9. *B. V. Nekrasov,* Curs de chimie generală (traducere din limba rusă), București, Editura Tehnică, 1955.
10. *Costin D. Nenițescu,* Chimie generală, București, Imprimeria OPED-C.F.R., 1949.
11. *C. Perovici,* Călăuza polarografistului, București, I.D.T., 1952.
12. *C. Perovici,* Folosirea electrodului de mercur picător cu înălțime ușor reglabilă, „Farmacia" nr. 3, p. 23, București, 1953.
13. *C. Perovici,* Folosirea etalonului unic de cadmiu în determinările polarografice (Dozarea bismutului în comprimatele antidiareice), „Farmacia" nr. 4, p. 14, București, 1953.
14. *T. I. Popova* și *T. A. Kriukovo,* Maximele polarografice care apar sub acțiunea cîmpului electric exterior (traducere din limba rusă), JFH XXV nr. 3, București, I.D.T. 1951.
15. *P. G. Spacu,* Curs de chimie anorganică, vol. I, ed. II, curs litografiat 1948.

Jaroslav Heyrovsky
* 20 Dec. 1890
Premiul Nobel 1959
pt. chimie

TABLA DE MATERII

Prefaţa 3

Capitolul I. **Noţiuni introductive** 5

§ 1. Constituţia materiei 5
§ 2. Comportarea cristalelor electroliţilor şi metalelor în contact cu apa 10
§ 3. Noţiuni de electricitate şi electrochimie 14

Capitolul II. **Electroliza. Polarizarea şi depolarizarea electrozilor** . 21

§ 4. Electroliza fără polarizarea electrozilor 21
§ 5. Electroliza cu polarizarea electrozilor 22
§ 6. Electroliza cu tensiune variabilă 24
§ 7. Polarizarea fizico-chimică 42
§ 8. Condiţiile electrolizei polarografice 43

Capitolul III. **Fenomene electrodice** 45

§ 9. Reacţiile de oxidare-reducere 45
§ 10. Fenomene catodice 46
§ 11. Fenomene anodice 56
§ 12. Maxima curbelor polarografice 61

Capitolul IV. **Principiul şi descrierea polarografului** 71

§ 13. Posibilitatea obţinerii unei tensiuni uniform variate . . . 71
§ 14. Polarograful 77
§ 15. Vasele de electroliză 108
§ 16. Instalarea polarografului 113
§ 17. Verificarea funcţionării polarografului 117

Capitolul V. **Determinări calitative** 125

§ 18. Condiţiile în care sînt posibile determinările polarografice calitative 125
§ 19. Metodele care pot fi folosite pentru determinarea potenţialului jumătăţii treptelor 129
§ 20. Însemnătatea potenţialului electrodului nepolarizabil . . . 133
§ 21. Determinarea potenţialului electrodului nepolarizabil . . . 136

Capitolul VI. **Determinări cantitative** 143

§ 22. Factorii care influenţează înălţimea treptelor 143
§ 23. Posibilităţile de respectare a condiţiilor electrolizei polarografice 146
§ 24. Etaloanele în polarografie 151
§ 25. Metodele de folosire a etaloanelor şi soluţiilor lor . . . 153
§ 26. Tehnica măsurării înălţimilor treptelor 167

Scanned with OKEN Scanner

§ 27. Considerații asupra proporționalității dintre intensitatea curentului de difuziune și concentrația depolarizantului în soluția analizată 170

Capitolul VII. **Polarografia ca micrometodă** 173

§ 28. Particularitățile microanalizei polarografice 173

Capitolul VIII. **Întreținerea și depanarea polarografului și anexelor** 183

§ 29. Întreținerea 183

§ 30. Depanarea 186

§ 31. Norme de depanare rațională 197

Capitolul IX. **Operații ajutătoare în polarografie** . . . . . .

§ 32. Prelucrarea polarogramelor 199

§ 33. Păstrarea, manipularea și purificarea mercurului 202

Anexe 206

Bibliografie 211

Control ştiinţific: Sahini V. şi Dr. Cioară A.

Responsabil de carte: Birnbaum Lia
Tehnoredactor: Bălăiţă Titel
Corector resposabil: Niga Elena

Dat la cules: 20. 12. 55. Bun de tipar: 26. 01. 56. Hirtie velină de 65 g/m², 61×86/16. Coli editoriale 14,9. Coli de tipar 13,5.
Comanda P. R. 2956 A 04568
Indicele de clasificare pentru bibliotecile mari 545.33
Indicele de clasificare pentru bibliotecile mici 545

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică Sibiu,
str. I. V. Stalin nr. 15 — RPR

Scanned with OKEN Scanner